LIBRARY

FIELD MUSEUM OF NATURAL HISTORY
FOUNDED BY MARSHALL FIELD
BOTANY ZOOLOGY
ANTHROPOLOGY GEOLOGY
1893
CHICAGO

K. Akademie
van Weten-
schappen

Class 1224 Ann 8

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/verslagvandegew2221914_2

KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

VAN 27 DECEMBER 1913
- TOT 24 APRIL 1914 -

DEEL XXII
(2DE GEDEELTE)

46258

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: ═══ : JUNI 1914 : ═══ :

Q
J7
A52w

INHOUD.

				Blz
Verslag Vergadering	27 December	1913	. . . . .	619
„ „	31 Januari	1914	. . . . .	721
„ „	28 Februari	„	. . . . .	841
„ „	28 Maart	„	. . . . .	1039
„ „	24 April	„	. . . . .	1221

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 December 1913.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 620.

L. BOLK: „Tot welke gebitreeks behooren de kiezen", p. 621.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van koper". I., p. 627.

ERNST COHEN: „De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor chemie, physika en techniek", p 631.

J. BÖESEKEN en P. E. VERKADE: „Het mechanisme der zuurvorming van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water". (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en S. HOOGEWERFF), p. 634.

A. SMITS: „De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische evenwichten". (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en A. F. HOLLEMAN), p. 642.

L. K. WOLFF: „Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen". (Eerste mededeeling). (Aangeboden door de Heeren C. EYKMAN en C. H. H. SPRONCK), p. 654.

A. J. P. VAN DEN BROEK: „Over pterionnaden en pterionbeenderen". (Aangeboden door de Heeren L. BOLK en C. A. PEKELHARING), p. 662.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels". XI., p. 667.

PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA: „Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm.". (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 679.

H. R. KRUYT: „Pseudoternaire stelsels van zuuranhydriden en water. I. Phtaalzuur-anhydride". (Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en P. VAN ROMBURGH), p. 695.

W. H. KEESOM: „Over de vraag of bij het absolute nulpunt de entropie bij menging verandert". (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. A. LORENTZ), p. 701.

A. H. BLAAUW: „De primaire photogroeireactie en de oorzaak der positieve krommingen van Phycomyces nitens". (Aangeboden door de Heeren F. A. F. C. WENT en J. W. MOLL). p. 706.

Aanbieding van boekgeschenken, p. 719.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren F. A. H. Schreinemakers, J. W. van Wijhe en A. C. C. G. van Hemert, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 4 December j. l., begeleidende een aan den Minister gericht schrijven namens de „Allgemeine Radium-Aktiën-Gesellschaft" te Amsterdam, omtrent welk schrijven de Minister gaarne het advies der Afdeeling zal vernemen.

De Voorzitter stelt deze stukken in handen van de Heeren C. A. Pekelharing, W. Einthoven en P. Zeeman, met verzoek hierover in de volgende vergadering der Afdeeling te prae-adviseeren.

3°. Een schrijven van het lid der Afdeeling, den Heer J. Boeke, met de mededeeling, dat hij, wegens een reis van meerdere maanden naar Oost-Indië, verhinderd zal zijn de vergaderingen der Afdeeling tot September 1914 bij te wonen.

Voor kennisgeving aangenomen.

4°. Eene kennisgeving namens de „*Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona*", dat deze instelling den 18 Januari 1914 haar 150-jarig bestaan hoopt te herdenken, waarbij ook onze Akademie wordt uitgenoodigd tegenwoordig te zijn.

Daar geen der leden zich voor deze vertegenwoordiging kan beschikbaar stellen, zal de uitnoodiging met een schriftelijken gelukwensch beantwoord worden.

5°. Een schrijven namens het Uitvoerend Comité van de „*Panama Pacific international Exposition*" te San Francisco in 1915, waarin onze Akademie wordt uitgenoodigd op een door haar vast te stellen datum tusschen den 20sten Februari en den 4den December 1915, den duur der tentoonstelling, een zitting te houden te San Francisco.

Geantwoord zal worden dat de Akademie aan dit verzoek onmogelijk kan voldoen.

6°. Een schrijven van den Voorzitter van het Bureau van de Internationale Associatie der Akademiën, thans te St. Petersburg, kennisgevende dat, volgens de uitgebrachte stemmen der aangesloten Akademiën, als leden der Associatie zijn aangenomen de „*Royal Society of Edinburgh*" en de „*Societas scientiarum Fennica*" te Helsingfors.

Voor kennisgeving aangenomen.

Anatomie. — De Heer Bolk doet eene mededeeling: *„Tot welke gebitreeks behooren de kiezen"*.

In een mededeeling verschenen in het verslag der Vergadering van Februari 1912, vestigde ik de aandacht op een structuurverschijnsel in het gebit der reptilien, waardoor het uitzicht geopend werd, dat het vraagstuk omtrent de betrekking tusschen zoogdieren reptiliengebit langs een anderen weg zou moeten worden opgelost dan langs welken men dit tot nu toe getracht had. Ik toonde aan dat het gebit der reptilien een tweereeksig gebit is, samengesteld uit een buitenste en binnenste reeks, waarvan de elementen met elkander alterneeren. Beide reeksen functioneeren gelijktijdig, wat wel als de oorzaak is te beschouwen dat dit structuurbeginsel onopgemerkt bleef. Eerst de studie van den aanleg van het gebit bracht mij op het spoor van de beschreven eigenaardigheid. Aan het slot mijner mededeeling wees ik er op dat het tweereeksig karakter bij het gebit der zoogdieren veel duidelijker uitkomt, daar hier beide reeksen niet gelijktijdig functioneeren, doch als melkgebit en blijvend gebit, na elkander. Het melkgebit vertegenwoordigt de buitenste reeks van het reptiliengebit of exostichos, en het blijvend gebit de binnenste reeks of endostichos.

Sinds dien mijn onderzoekingen over de ontwikkeling van het zoogdiergebit voortzettend, heb ik steeds meer de overtuiging gekregen dat deze zienswijze inderdaad juist is.

Toch voelde ik steeds het bezwaar dat mijn theorie over de beteekenis van het zoogdiergebit onvolledig was, omdat een deel hiervan buiten haar kader viel, n.l. de kiezen. De reeds oude, en zoo veelvuldig besproken vraag tot welke gebitreeks de kiezen behooren: tot de reeks der melktanden of tot die der blijvende tanden, werd ook door de nieuwe zienswijze niets nader tot hare oplossing gebracht. Ik had wel eene meening, n.l. dat zij tot de reeks van het melkgebit zouden behooren, en deze meening is dan ook wel door mij neergeschreven, maar goede gronden dat dit voor alle drie kiezen gelden zou, kon ik toch eigenlijk niet aanvoeren. Wel voor wat betreft onze eerste kies. Hieromtrent bestond en bestaat bij mij geen twijfel, deze behoort inderdaad tot de reeks der melktanden, daar zij het homologon is van de derde melkmolaar der platyrrhine primaten. Voor de tweede en derde kies daarentegen was het niets dan een vermoeden, dat, ik erken het gaarne, wel eens met een te sterke overtuiging van waarschijnlijkheid uitgesproken is.

Door bijzondere omstandigheden nu, ben ik in den laatsten tijd er toe gebracht deze meening te wijzigen en een andere opvatting

te huldigen, die nu echter niet meer op theoretische beschouwingen doch op een reeks feiten gebaseerd is, en daarom zeker grooter waarde heeft. Gedurende het afgeloopen jaar was ik in staat ongeveer 35000 schedels op eventueele afwijkingen in het gebit te onderzoeken. Dank zij deze omstandigheid bevindt zich op 't oogenblik in het ontleedkundig Museum der Amsterdamsche Universiteit een collectie tand- en gebitanomalien, rijker misschien dan men ergens elders aantreft. De studie dezer anomalien nu heeft mij tot een ander inzicht in de beteekenis onzer kiezen gebracht dan ik tot nu toe had.

Het gebit van den mensch bestaat, zooals bekend is, uit een reeks van tanden, die, vroeg doorbrekend, slechts gedurende betrekkelijk korten tijd functioneeren, en vervangen worden door een tweede reeks. De eerste reeks, — het melkgebit — bestaat in elke kaak helft uit twee snijtanden (*i*), een hoektand (*c*) en twee melkkiezen (*m*) die door de tweede reeks, — het permanente gebit — vervangen worden. Dit bestaat dus ook uit twee snijtanden (*I*), een hoektand (*C*) en twee, de melkkiezen vervangende voorkiezen (*P*), waaraan nu de drie zoogenaamd blijvende kiezen (*M*) worden toegevoegd. Wanneer men bij de ontwikkeling de ligging van de blijvende tanden vergelijkt met die der melktanden, dan blijkt het, dat de melktanden gelegen zijn aan de buitenzijde der blijvende tanden, terwijl de elementen van de eerstgenoemde reeks met die der laatstgenoemde alterneeren. Wanneer men dus het geheele gebit dat in een kaakhelft tot ontwikkeling komt in een schema weergeeft, dan verkrijgt men een voorstelling, als in fig. 1. Hierin zijn de melk-

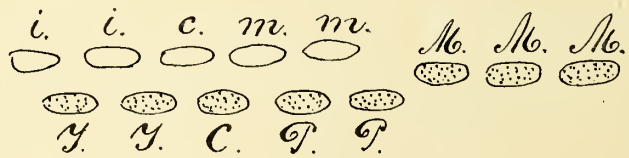


Fig. 1.

tanden met een kleine letter, de blijvende (gestippeld) met een hoofdletter aangeduid. De drie kiezen, heb ik in deze figuur niet als voortzetting van een der beide reeksen aangegeven. Er bestaan hieromtrent in hoofdzaak twee zienswijzen: òf wel de kiezen behooren tot de reeks der melktanden, die door gemis aan een vervangtand niet uitgestooten worden, òf wel het zijn z.g.n. blijvende tanden, die geen voorgangers gehad hebben [1]). De in mijne collectie aanwezige variaties in het gebied der kiezen, bewijzen nu afdoende

[1]) Er zijn nog wel andere meeningen uitgesproken, doch deze behoeven hier niet nader uiteengezet te worden.

dat de laatste meening de juiste is, n.l. voor wat betreft de tweede en derde molaar, en dat mijn reeds vroeger uitgesproken meening, dat de eerste kies een permanent geworden melkkies zou zijn, eveneens juist is. Ik zal beginnen met een systematisch overzicht der bewuste anomalien.

De meest bekende variatie in het gebied der kiezenreeks bij den mensch is het optreden van een z. g. n. vierde kies. Deze overtollige tand verschijnt als een min of meer rudimentair element achter de derde, ligt dus aan 't eind der kiezenreeks en zal daarom als „Distomolaar" onderscheiden worden. Distomolaren komen in de bovenkaak meer voor dan in de onderkaak, en bij natuurvolken in een volkomener ontwikkeling dan bij den Europeaan.

Niet veel zeldzamer dan de distomolaren kan nu bij den mensch een overtollige tand voorkomen aan de buitenzijde der kiezen. Deze soort van overtollige tanden zal ik, als naast de kiezen liggende, als „Paramolaren" onderscheiden. Zulke paramolaren nemen, in tegenstelling met de distomolaren nimmer het karakter aan van een echte kies, het kleine ronde kroontje, soms met een uitholling in het midden door een gekartelde rand omzoomd, wordt steeds door een enkel worteltje gedragen.

Uit de casuistische odontologische literatuur zijn zulke paramolaren wel bekend. En voordat ik door mijn rijk materiaal tot andere inzichten gekomen was, deelde ook ik de meening dat zulke zijdelings van de kiezen liggende tandjes, niet anders zouden zijn dan Distomolaren, die door mechanische invloeden gedurende de ontwikkeling van achter de derde kies zijwaarts en naar voren gedrongen zouden zijn. Een distomolaar en een paramolaar zouden dus identische dingen zijn, en deze onderscheidende nomenclatuur alleen een topographische beteekenis hebben. Het is mij gebleken, dat deze meening niet juist is; distomolaar en paramolaar zijn niet identische elementen, doch genetisch volkomen van elkander verschillende rudimentaire gebitselementen. De juistheid dezer uitspraak zou natuurlijk onmiddellijk en afdoende bewezen zijn, door een preparaat waarin zoowel een para- als een distomolaar voorkomt. Nu zijn distomolaren bij den Europeaan reeds tamelijk zeldzaam voorkomende variaties, en paramolaren nog iets zeldzamer. De mogelijkheid dat bij één individu beide anomalien tegelijk voorkomen is dus een zeer geringe. Toch ben ik zoo gelukkig geweest een schedel aan te treffen waarin dit werkelijk het geval was, en waarbij aan eene zijde zoowel een para- als een distomolaar voorkomt. Dit enkele preparaat levert op zich zelf reeds een voldoende bewijs, dat distomolaren en paramolaren niet identische verschijn-

selen zijn, en in het bijzonder dat een paramolaar niet is een zijdelings en naar voren verschoven distomolaar.

Er worden dus — en dit is voor de oplossing van de vraag welker beantwoording wij ons ten doel gesteld hebben, van het grootste gewicht — aan de buitenzijde der kiezen nu en dan overtollige tanden aangelegd. En deze liggen dus, ten opzichte der kiezen, zooals de melktanden liggen ten opzichte der blijvende tanden. De overeenstemming in liggingsverhoudingen gaat echter nog verder. Er is reeds op gewezen dat de tanden, die tot de reeks van het melkgebit behooren, alterneeren met die welke het blijvend gebit samenstellen. Welnu, hetzelfde is het geval met de paramolaren ten opzichte der molaren. De paramolaar ligt òf zijdelings tusschen de tweede en derde kies, en dit geval komt verreweg het veelvuldigst voor, òf meer naar voren tusschen de eerste en tweede. Men zou kunnen opmerken, dat deze ligging eene aanpassing is aan de ruimteverhoudingen, en niet eene primair-topographische. Ik zal straks verschijnselen beschrijven, die aantoonen dat dit laatste wel het geval is. Op grond van hun ligging kan men dus twee paramolaren onderscheiden, een voorste of eerste, gelegen zijdelings tusschen de eerste en tweede kies, en een achterste of tweede gelegen zijdelings tusschen de tweede en derde kies.

Welke is nu de beteekenis dezer paramolaren? Het wil mij voorkomen dat de beantwoording dezer vraag zeer gemakkelijk is. Het zijn tanden, die, in aanleg alterneerend met de permanent functioneerende, aan de bukkale zijde van deze gelegen zijn. Maar volkomen dezelfde positie nemen ook de melktanden in ten opzichte van de tanden van het blijvend gebit. De gevolgtrekking ligt dus voor de hand, dat de paramolaren de voortzetting zijn van de reeks der melktanden, en is dit zoo, dan moet dus het antwoord op de vraag, die in den aanvang gesteld is: tot welke gebitreeks behooren de kiezen, luiden: tot de reeks der blijvende tanden.

Echter, dit geldt slechts voor de tweede en derde kies, voor wat de eerste kies betreft, volhard ik bij mijne meening, voor de eerste maal uitgesproken in eene mededeeling in deze Vergadering gedaan in 1906, dat de eerste kies der katarrhine Primaten en dus ook van den mensch te beschouwen is als een persistent geworden derde melkmolaar. In deze meening, ben ik door mijn onderzoek der paramolaren versterkt, zooals uit het volgende blijken zal.

De paramolaren komen niet steeds voor in den vorm als nu beschreven, als vrije tandjes met een eigen tandkasje, doch ook in een nog meer rudimentaire gedaante. Wanneer men een groot aantal kiezen — en wel in het bijzonder van de bovenkaak, onderzoekt

dan treft men nu en dan een aan, waarbij aan de bukkale zijde een overtollig knobbeltje aanwezig is. Is men in de gunstige omstandigheid een groot aantal van zulke kiezen te kunnen verzamelen, dan blijkt dat dit overtollige knobbeltje aan de bukkale zijde van de kies, niet anders is dan het kroontje van een paramolaar, die met de molaar vergroeid is. Dit blijkt uit het feit dat men een volledige reeks kan samenstellen, waarin men geleidelijk dit overtollig knobbeltje een grooter zelfstandigheid ziet verkrijgen, terwijl gelijktijdig allengs duidelijker een eigen rudimentair worteltje te voorschijn komt, dat bij dit knobbeltje behoort. Ten slotte komen vormen voor waarbij het duidelijk is, dat een kegelvormig tandje, met eigen kroon en wortel, nog juist met de kies samenhangt. Men treft dus in de bovenkaak alle overgangsvormen aan van een vrije paramolaar tot zulk een, waarbij de paramolaar, geheel met de molaar versmolten is, en nog slechts een uiterst zwak ontwikkeld knobbeltje aan de buitenzijde van de kroon van dit versmeltingsproces getuigenis aflegt. Voor zulk een overtollig knobbeltje is de meest passende naam die van „Tuberculum paramolare". Deze Tubercula paramolaria vertoonen twee merkwaardige eigenaardigheden. Ten eerste komt een Tuberculum paramolare nooit anders dan aan de buitenzijde van de *voorste* bukkale knobbel van de kies voor. Ik heb hierop geen enkele uitzondering aangetroffen. Is nu het voorkomen van het Tuberculum paramolare, en het feit dat dit tuberculum het gevolg is van een vergroeiingsproces, op zichzelf als een nieuw bewijs te beschouwen dat paramolaren typische rudimentaire elementen in ons gebit zijn, het feit dat zij ingeval van vergroeiing steeds samensmelt met de voorste bukkale helft van een kies, bewijst ten overvloede dat de ligging van de vrije paramolaar alterneerend met de molaren, niet een secundaire verhouding is, doch een primaire toestand. Elders zal ik op de beteekenis van dit feit, en op de vraag waarom de paramolaar steeds vergroeit met de distaal volgende, en nooit met de proximaal voorafgaande molaar, nader ingaan, en volsta hier met de enkele konstateering van het verschijnsel.

Het tweede feit, waarop ik de aandacht moet vestigen is, dat ik nimmer, noch in den bovenkaak, noch in den onderkaak een tuberculum paramolare aan de *eerste* kies heb aangetroffen, en dat terwijl ik toch evenveel duizenden van deze tanden heb onderzocht als van de tweede en derde kies. De verklaring van dit verschijnsel ligt voor de hand. Het tuberculum paramolare vertegenwoordigt een met de molaar samengegroeide paramolaar. De paramolaren zijn elementen die behooren tot de reeks van het melkgebit. Maar zooals hiervoor in 't kort is herinnerd, is ook de eerste kies der katarrhine

primaten niet anders dan een permanent geworden element van de lactale dentitie. En waar nu dus eerste kies en paramolaren tot dezelfde tandserie — de bukkale — behooren, ligt het voor de hand dat aan de eerste nimmer een tuberculum paramolare zal kunnen voorkomen. De afwezigheid van dit tuberculum aan de eerste kies pleit dus voor de juistheid mijner meening omtrent de genetische beteekenis van dit element van ons gebit (verg. Figuur 2).

Wanneer ik dus ten slotte mijne meening op grond der medegedeelde feiten kortelijks samenvat dan is deze de volgende. De in het gebied der kiezen voorkomende overtollige tanden en de aan de kiezen voorkomende overtollige knobbeltjes zijn te beschouwen als de rudimentair geworden achterste tanden van de buitenste gebitreeks d. i. die reeks, waarvan de voorste elementen het melkgebit vormen. En wanneer dit zoo is, dan moet dus het antwoord op de vraag: tot welke reeks behooren de kiezen luiden: tot de binnenste reeks, dat is dus tot die waarvan de voorste elementen de zoogenaamde blijvende snijtanden, hoektanden en de voorkiezen vormen.

Het blijkt dus dat het geheele gebit van den mensch tweereeksig is, en dus het achterste gedeelte slechts dààrom eenreeksig schijnt, omdat de elementen van de buitenste reeks rudimentair zijn geworden, om nu en dan als atavistische variaties nog eens te verschijnen.

Na de vaststelling van de beteekenis der Paramolaren zijn wij in staat om een schema van het menschelijk gebit te ontwerpen, dat volledíger is dan de tot nu toe in de literatuur voorkomende. Dit schema vindt men in Figuur 2. Hierin zijn de tanden van het zoo-

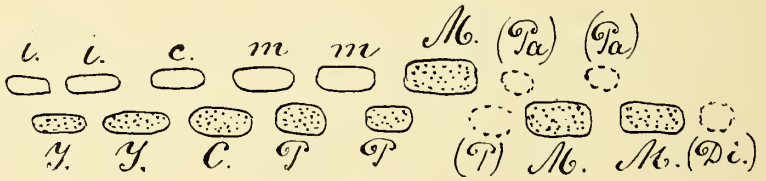


Fig. 2.

genaamde blijvende gebit door stippeling kenbaar gemaakt, en met een hoofdletter aangeduid, de tanden van het melkgebit met kleine letter, en eindelijk zijn met een gestippelden omtrek aangegeven de tanden die in de achterste helft van het gebit zijn verloren gegaan. Het schema is in zooverre niet volledig dat ook in de voorste helft van het gebit tanden verloren gingen. Deze zijn niet aangeduid daar zij buiten het onderwerp dezer mededeeling liggen. In het hier ge-

geven schema is rekening gehouden met de door mij vroeger verdedigde stelling dat de eerste blijvende molaar van den mensch een persistent geworden derde melkmolaar is, terwijl de, deze melkmolaar vervangende derde Premolaar in haar ontwikkeling onderdrukt is. De in deze verhandeling medegedeelde feiten komen nu deze zienswijze bevestigen. Onze eerste kies behoort tot de buitenste tandreeks, was dit niet het geval en behoorde zij evenals de tweede en derde kies tot de binnenste tandreeks, dan zou men een paramolaar moeten aantreffen zijdelings en vóór haar, in den hoek tusschen haar en de laatste Premolaar; dan zou men, evenzoo als aan M_2 en M_3, ook aan M_1 nu en dan een Tuberculum paramolare moeten vinden. Noch het een, noch het ander is nu het geval. De eerste kies vertoont nooit een Tuberculum paramolare, op welk opmerkelijk verschijnsel reeds door DE TERRA gewezen is. Daarentegen komt nu en dan aan de linguale zijde van de eerste kies een overtollige, premolarenachtige tand te voorschijn, die niet anders zijn kan dan de verloren gegane derde Premolaar (P). Ook van deze variatie bevinden zich in de collecties van het Ontleedkundig Museum eenige voorbeelden. In tegenstelling tot de beide meest gangbare meeningen kom ik dus tot het besluit, dat onze kiezen deels tot de buitenste, deels tot de binnenste reeks behooren.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN een mededeeling over: *„De Allotropie van Koper"* I.

1. Bestudeert men de oudere literatuur over het koper, dan vindt men daarin tal van aanwijzingen, die het vermoeden doen ontstaan, dat dit metaal in verschillende allotrope toestanden kan voorkomen. Desniettegenstaande was dit element tot dusverre slechts in een enkelen vorm bekend. Onze onderzoekingen over tin, bismuth, kadmium en zink hebben er ons toe geleid eveneens het koper, dat ook voor de techniek een zoo groote beteekenis bezit, in de genoemde richting nader te bestudeeren.

Terwijl wij de aanwijzingen, die de oudere literatuur voor het bestaan van allotropie bij dit metaal levert, in onze uitvoeriger verhandeling in de Zeitschrift für physik. Chemie zullen bespreken, wijzen wij hier slechts op t w e e punten, die ons van bizonder belang schenen te zijn. MATTHIESSEN en VON BOSE [1]) hebben reeds in

[1]) POGGENDORFF's Ann. **115**, 353 (1862).

het jaar 1862 gevonden, dat de elektrische weerstand bij nul graden van draden van elektrolytisch koper verandering had ondergaan, wanneer die draden gedurende eenigen tijd op 100° waren verwarmd geweest. Tabel 1 illustreert dit verschijnsel.

TABEL I.

Elektrisch geleidings-vermogen	Draad 1 bij 0°	Draad 2 bij 0°	Draad 3 bij 0°
vóór de verwarming	99.526	100.021	100.327
na 1 dag op 100°	99.943	99.971	100.461
» 2 dagen „ 100°	101.097	100.268	100.563
„ 3 » „ 100°	101.418	100.524	100.645
„ 4 „ „ 100°	101.671	100.656	100.708
„ 5 „ „ 100°	101.682	101.075	100.649
„ 6 „ „ 100°	—	101.230	100.705
„ 7 „ „ 100°	—	101.469	—

Verder loopen ook in die gevallen, waarin met geheel zuiver materiaal werd gewerkt, de spec. gewichten van het koper zeer uiteen [1]).

2. Wij hebben nu bij ons onderzoek geheel denzelfden weg gevolgd, dien wij in onze meedeeling over „de Allotropie van zink" [2]) hebben beschreven.

Elektrolytisch koper (KAHLBAUM — Berlin, „geraspelt") werd bij hoeveelheden van ongeveer 100 gram in een onverglaasd porseleinen kroesje in een elektrischen oven gesmolten onder toevoeging van eenig zeer fijn verdeeld koolpoeder. Het gesmolten materiaal, dat een schitterend oppervlak vertoonde, werd uitgegoten in cylinders van asbestpapier. Onmiddellijk na de stolling werd het metaal in water „abgeschreckt".

De aldus ontstane metaalcylinders (samen ongeveer 400 gram wegende) werden op de draaibank tot dunne schilfers afgedraaid.

Toen wij ongeveer 55 gram van dit materiaal (na ontvetting, afbijten met verdund salpeterzuur, behandeling met water, alkohol, aether en drooging in vakuo boven zwavelzuur) in een pyknometer

[1]) Vergelijk bv. KAHLBAUM u. STURM, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 280 (1905).
[2]) Verslagen, **22**, 532 (1913).

hadden gebracht, teneinde bij 25° de dichtheid van het koper te bepalen, bleek, dat de vloeistof-meniscus in den pyknometer bij konstante temperatuur met duidelijk waarneembare snelheid daalde. Bij een herhaling der proef trad hetzelfde verschijnsel in. Er had dus bij 25° een omzetting plaats.

3. Door snel te werken, gelukte het ons nochtans de dichtheid van dit materiaal bij 25°.0 te bepalen. Gevonden werd in twee onafhankelijke bepalingen:

$$d\frac{25°.0}{4°}\ 8.889 \text{ en } 8.890.$$

Onze thermometers waren geijkt met een standaard-instrument, dat door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin gekontroleerd was.

Toen wij daarna dezelfde preparaten gedurende 24 uur bij 100° in een kopersulfaat-oplossing hadden verwarmd, bleek (na plotseling afkoelen) het spec. gew. onveranderd gebleven te zijn. Na verwarming gedurende 24 uur op 25° onder kopersulfaatoplossing werd gevonden:

$$d\frac{25°.0}{4°}\ 8.899 \text{ en } 8.900$$

Uit deze waarnemingen blijkt, dat er een overgangspunt tusschen 25° en 100° moet liggen.

4. Wij hebben, teneinde die overgangstemperatuur nauwkeurig te bepalen, ongeveer 300 gr. van ons „abgeschreckt" materiaal aan een dilatometrisch onderzoek onderworpen, waarbij wij als vulvloeistof van den dilatometer (lumen van de kapillair 1 mm). paraffineolie hebben gebruikt, die te voren gedurende eenige uren op 200° met koperpoeder was verhit. Gasontwikkeling had niet plaats. De verwarming van den dilatometer geschiedde in een speciaal voor dergelijke metingen gekonstrueerden, elektrisch verwarmden thermostaat, die ook bij ons onderzoek over de allotropie van kadmium had dienst gedaan [1]).

De resultaten der dilatometrische bepalingen vindt men in Tabel 2 vereenigd. (Zie p. 630).

5. Uit deze waarnemingen blijkt, dat er een overgangstemperatuur bij **71°.7** ligt. Wij besluiten hieruit tot het bestaan van twee allotrope vormen van koper, die enantiotroop ten opzichte van elkaar zijn. De verschijnsels laten zich beschrijven door de vergelijking:

$$Cu(\alpha) \overset{71°.7}{\rightleftarrows} Cu(\beta)$$

6. Opmerking verdient het feit, dat de omzetting in den dilato-

[1]) Verslagen, **22**, 420 (1913).

TABEL II.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren	Stijging van den meniscus in mm.	Stijging per uur in mm.
25°.0	0.5	— 545	— 1090
45 .0	0.2	— 100	— 500
69 .6	0.3	— 148	— 444
71 .5	18	— 53	— 3
72 .0	4	+ 10	+ 2.5
72 .5	11	+ 45	+ 4
73 .0	0.5	+ 6	+ 12
75 .7	0.4	+ 14	+ 36
80 .9	0.4	+ 30	+ 75

meter met groote snelheid heeft plaats gehad zonder voorafgaande behandeling van het metaal met een elektrolyt. Daarentegen was er een groote hoeveelheid zeer fijn verdeeld materiaal aanwezig. Ook hier, evenals bij het bismuth (en in vele andere dergelijke gevallen) is de aanwezigheid van het fijn verdeelde materiaal voldoende om de snelheid van omzetting zeer merkbaar te vergrooten.

7. Dat omgekeerd, bij afwezigheid daarvan, de omzetting enorm wordt vertraagd, blijkt uit de volgende proef. Ongeveer 200 gram elektrolyt-koper, dat (zie boven) in een elektrischen oven was gesmolten, werd tot *dunne* staven uitgegoten en daarna in water „abgeschreckt". Deze staven brachten wij (met paraffineolie als vloeistof) in een dilatometer en plaatsten dezen in een thermostaat, die op 25°.0 werd gehouden. Na 14 dagen en nachten was het olieniveau praktisch onveranderd gebleven. De omzettingssnelheid β koper $\rightarrow$ α koper is dus onder deze omstandigheden vele duizenden malen kleiner dan in het geval, waarin men zich van fijn verdeeld materiaal bedient.

Dit verschijnsel levert ons dan ook de verklaring, dat het uiteenvallen van koperen voorwerpen in het dagelijksch leven zoo langzaam plaats heeft, ja, door de beschreven vertraging wordt het dagelijksch gebruik van koper eerst mogelijk. Men vindt hier dus geheel dezelfde verschijnsels terug, die vroeger bij het tin, bismuth, kadmium en zink zijn gekonstateerd. Op hunne verklaring zullen wij later nog uitvoeriger terugkomen.

8. Het metaal, dat tot dusverre met den naam „koper" werd

bestempeld, bestaat dus uit een *metastabiel* systeem ($\alpha + \beta$-koper), dat (beneden 71°.7) steeds bezig is in den stabielen toestand (α-koper) over te gaan. Het zijn ook hier wederom de sterke vertragingsverschijnsels, die zoowel boven als beneden het overgangspunt optreden, die de hier vermelde feiten tot dusverre aan het oog der physici en chemici hebben onttrokken.

9. Merkwaardig is de volgende historische bizonderheid. Dr. Ch. M. van Deventer is zoo vriendelijk geweest onze aandacht daarop te vestigen.

In zijn werkje *περὶ πυρός* zegt Theophrastus (leerling van Aristoteles en na diens dood leider der peripatetische school (390 v. Chr. tot 286 n. Chr.) *καττίτερον γάρ φασι καὶ μόλιβδον ἤδη τακῆναι ἐν τῷ Πόντῳ πάγου καὶ χειμῶνος ὄντος νεανικοῦ, χαλκὸν δὲ ῥαγῆναι.* („Tin en lood toch zijn, naar men zegt, in den Pontos, wanneer er vorst was in een fellen winter, wel eens gesmolten, en koper gebarsten").

10. Op de eigenschappen van α- en β-koper hopen wij later terug te komen; tevens zullen dan tal van vragen, de techniek van het koper betreffend, nader worden besproken.

van 't Hoff-*Laboratorium.*

Utrecht, December 1913.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt een mededeeling aan: „*De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek.*"

1. De onderzoekingen, die ik in de laatste maanden in samenwerking met de H.H. A. L. Th. Moesveld en W. D. Helderman over de metalen heb uitgevoerd, hebben bewezen, dat een aantal metalen, welke men tot dusverre slechts in een enkele modifikatie kende, in staat zijn twee (of meer) allotrope vormen te leveren.

Ons voortgezet onderzoek zal moeten leeren, of *alle* metalen zulks doen, doch reeds nu mag de verwachting worden uitgesproken, dat zulks inderdaad het geval zal zijn. Talrijke waarnemingen uit de oudere literatuur wijzen daarop.

2. Buitendien kon bij de genoemde onderzoekingen worden vastgesteld, dat tengevolge der sterke vertragingsverschijnsels, die zoowel beneden als boven het overgangspunt de omzetting der enantiotrope vormen in elkaar begeleiden, de metalen, gelijk wij die tot dusverre kennen, *metastabiele* systemen vormen, waarin twee (of meer) allo-

trope vormen gelijktijdig aanwezig zijn. Slechts door toepassing van bepaalde kunstmiddelen, (fijne verdeeling van het materiaal, toevoeging van een elektrolyt) is het mogelijk de snelheid van omzetting in den toestand, die onder de gegeven omstandigheden van temperatuur en druk de stabiele is, op een binnen korten tijd meetbaar bedrag te brengen.

Daar dergelijke omzettingen met belangrijke volumeveranderingen gepaard gaan, leiden zij meestal tot het uiteenvallen van het materiaal.

3. Waar men dus tot dusverre steeds den α- en β-vorm gezamenlijk in handen heeft gehad, hebben *alle* physische konstanten in den ruimsten zin des woords, die men voor de bedoelde metalen heeft bepaald, betrekking op het metastabiele gekompliceerde systeem. Dit nu is geheel ongedefinieerd, daar men de hoeveelheden der α- resp. β-modifikatie, die daarin aanwezig zijn, niet kende.

Nu kan een bepaalde physische eigenschap van een zelfde stof bij dezelfde temperatuur en denzelfden druk zeer sterk verschillen met haar allotropen toestand. Zoo is bv. de soortelijke warmte der koolstof bij ongeveer 10° C. volgens H. F. Weber [1]):

als diamant	0.1128
„ graphiet	0.1604
„ houtskool	0.1653,

terwijl volgens de metingen van Ernst Cohen en E. Goldschmidt [2]) het spec. gewicht van het *witte* tin 7.28, dat van het grauwe 5.8 (bij dezelfde temperatuur) is en volgens die van Kôtarô Honda [3]) de specifieke magnetische susceptibiliteit ($\chi \times 10^6$) van het *witte* tin bij kamertemperatuur $+ 0.025$, die van het *grauwe* onder dezelfde omstandigheden $- 0.35$ bedraagt. Het teeken is hier dus zelfs omgekeerd. De physische konstanten der metalen, zooals men die tot dusverre kent, zijn dus als geheel *toevallige* waarden te beschouwen, die afhankelijk zijn van de thermische voorgeschiedenis van het gebruikte materiaal; de physische konstanten, die betrekking hebben op een scherp gedefinieerden toestand van het onderzochte metaal, kennen wij tot dusverre niet. Wil men die leeren kennen, en deze alleen hebben beteekenis (en zijn reproduceerbaar), dan zullen in de toekomst alle tot dusverre uitgevoerde metingen moeten worden herhaald voor de $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ modifikaties in *zuiveren* toestand der verschillende metalen.

4. Wanneer men overweegt, welke belangrijke rol b.v. juist in de laatste jaren de specifieke warmte der metalen in chemie en

---

[1]) Pogg. Ann. **154**, 367, 553 (1875).

[2]) Zeitschrift für physik. Chemie. **50**, 225 (1905)

[3]) Ann. d. Physik **32**, 1027 (1910); The Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ., Sendai, Japan. **1**, 1 (1912).

physika is gaan spelen, dan ligt het wel voor de hand van hoe groot gewicht het is, de revisie dezer konstante in de bedoelde richting ter hand te nemen.

5. Hetgeen hier voor de spec. warmte is gezegd, geldt natuurlijk voor elke andere physische konstante en zoo hebben wij er in de verhandeling over het bismuth [1]) reeds op gewezen, dat talrijke onverklaarbare verschijnsels, die bij de studie van het specifiek gewicht en het elektrisch geleidingsvermogen (ook onder invloed van hoogen druk), het geleidingsvermogen voor warmte, het smeltpunt, de thermoelektrische kracht, het HALL-effekt enz. zijn waargenomen, hun verklaring thans op ongedwongen wijze vinden, indien met de nieuwgevonden feiten rekening wordt gehouden.

6. Hiermede opent zich zoowel voor den chemicus als voor den physicus een schier onafzienbaar veld van onderzoek. Immers, terwijl het de taak van genen zal zijn de geheel zuivere modifikaties te bereiden en hare physisch-chemische eigenschappen te bestudeeren, zal deze zijne aandacht aan de bepaling der physische konstanten dier modifikaties moeten wijden.

7. Van bizonder belang van physiko-chemisch standpunt is een nadere studie van het elektromotorisch gedrag der allotrope modifikaties der metalen, die hier met behulp van het vroeger [2]) door mij behandelde „overgangselement der zesde soort" mogelijk wordt. Op deze wijze zal men niet slechts de *overgangswarmte* der beschreven omzettingen quantitatief kunnen bepalen maar tevens zullen dergelijke metingen ons in staat stellen het evenwicht tusschen de α, β, γ...-modifikaties der metalen quantitatief te bestudeeren, waardoor het mogelijk wordt een aantal vraagstukken op dit gebied nader tot hunne oplossing te brengen. Voorloopige proeven in die richting (bij het Kadmium) heb ik reeds met den heer W. D. HELDERMAN uitgevoerd.

8. Geheel hetzelfde kan worden gezegd, indien wij het oog richten op de tallooze alliages, die zoowel van zuiver wetenschappelijk als van technisch belang zijn.

Zoo zullen bv. de smeltdiagrammen in vele gevallen revisie behoeven, waarbij met de allotropie der komponenten rekening zal moeten worden gehouden.

Welken invloed ook hier de thermische voorgeschiedenis op de waarde der physische konstanten uitoefent, is juist kort geleden aan het licht gekomen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 623 (1899).

In een zooeven verschenen verhandeling [1]) toont DIPPEL aan, dat de specifieke warmte van bepaalde alliages verschillend is, al naar mate men die legeeringen na smelting langzaam, dan wel snel afkoelt. Bij de verklaring van dit verschijnsel heeft DIPPEL niet rekening kunnen houden met het feit, dat de onderzochte metalen allotropie vertoonen, daar hem onze kort geleden verschenen mededeelingen over dit onderwerp niet bekend konden zijn.

9. Ik hoop binnenkort terug te komen op de problemen, die hier slechts in het kort konden worden aangeduid; dan zal tevens worden nagegaan, in hoeverre een groot aantal verschijnsels, die zich bij het technisch gebruik der metalen voordoen (men denke slechts aan de korrosie der metalen in aanraking met water, het roesten van ijzer, het uiteenvallen van aluminiumvoorwerpen enz.), in de thans bekend geworden feiten hun verklaring vinden.

Utrecht, December 1913. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van de Heeren J. BÖESEKEN en P. E. VERKADE over: „*Het mechanisme der zuurvorming van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water.*"

(Mede aangeboden door den heer Prof. S. HOOGEWERFF).

De mededeeling van WILSDON en SIDGWICK [2]) over de hydratatie van enkele zuuranhydriden [2]) noopt ons een kort overzicht te geven van de door ons verkregen resultaten bij het onderzoek naar de hydratatie der aliphatische zuuranhydriden.

Dit onderzoek is door een onzer reeds eenigen tijd geleden aangekondigd [3]). Hij had namelijk gevonden, dat de hydratatie-constante der cyclische zuuranhydriden samenhing met de dissociatie-constante der daaruit zich vormende zuren. Daar het hem te doen was om iets te weten te komen omtrent de in die zuuranhydriden eventueel heerschende ringspanning, moest worden vastgesteld of de dissociatie-constante der zuren de eenige of voornaamste factor was, welke naast die ringspanning invloed kon uitoefenen op de hydratatie-snelheid. De hydratatie der aliphatische zuuranhydriden scheen hem het meest geschikt, omdat hierin de factor der ringspanning is uit-

[1]) Ann. d. Physik **42**, 889 (1913).
[2]) Soc. **103**, 1959 (1913).
[3]) Recueil **31**, 90 (1912).

geschakeld en die der dissociatie-constante gemakkelijk in rekening kan worden gebracht. Daarenboven loopen de waarden der dissociatie-constanten van de vetzuren niet sterk uiteen, zoodat andere factoren hun invloed duidelijk kunnen doen gelden. Terwijl het gedetailleerd verslag dezer onderzoeking in anderen vorm zal worden gepubliceerd,[1]) geven wij hier een korte samenvatting der verkregen uitkomsten.

De hydratatiesnelheid der zuuranhydriden werd bepaald op de wijze door VOERMAN[2]) aangegeven, n.l. door het meten der geleidbaarheid der waterige oplossingen, waarbij aangenomen wordt, dat alleen het zuur de geleidbaarheid bepaalt, en deze niet door het nog aanwezige anhydride wordt gewijzigd.

De geleidbaarheid der zuren en de daaruit af te leiden dissociatieconstante moest nauwkeurig bekend zijn, omdat uit de bij de hydratatie gevonden geleidbaarheid, de concentratie van het gevormde zuur (en aldus van het verbruikte anhydride) moest worden berekend. Daar de in de literatuur voor de diss. const. opgegeven waarden vaak belangrijk uiteenloopen, oordeelden wij het noodig nieuwe bepalingen daarvan te verrichten.

Zij werden op de gebruikelijke en door ons reeds meermalen beschreven wijze uitgevoerd.

Een correctie voor de eigengeleidbaarheid van het water (1 à 1.5×10^{-6}) werd niet aangebracht, omdat deze geleidbaarheid in de zorgvuldig gereinigde Jena-vaten wordt veroorzaakt door het koolzuur en de dissociatie daarvan door de vetzuren praktisch volledig wordt teruggedrongen.

Dissociatie-constanten der Vetzuren.

	μ^0_∞	μ^{25}_∞	$K^0 \times 10^5$	$K^{25} \times 10^5$
azijnzuur	—	387	—	1.82
propionzuur	241	384	1.37	1.31
n. boterzuur	239	381	1.55	1.47
isoboterzuur	239	381	1.53	1.44
isopropylazijnzuur	—	378	—	1.68

De constante van het isopropylazijnzuur geldt zoowel voor het synthetisch verkregene als voor het handelsprodukt. Daar dit met methylaethylazijnzuur verontreinigd is en de constante daarvan niet

[1]) Zie het proefschrift van den Heer P. E. VERKADE, dat binnenkort zal verschijnen.
[2]) Recueil **23**, 265 (1902). Proefschrift, Groningen 1913.

veel van die van het zuivere isovaleriaanzuur verschilt,[1]) was dit te verwachten.

De metingen der hydratatie-snelheid sluiten zich volkomen aan bij de vroeger beschrevene.[2]) Het anhydride werd met voorgewarmd (voorgekoeld) geleidbaarheidswater geschud en daarna snel gefiltreerd in het weerstandsvat.

Als 0-punt werd genomen het oogenblik, dat de onregelmatige begin-reactie voorbij was en de brugaflezingen nauwkeurig konden plaats vinden.

Wij laten hier enkele dezer metingen volgen:

Propionzuuranhydride 0°.				Azijnzuuranhydride 25°.0.			
t	x	c	$0.4343\ k^0$	t	x	c	$0.4343\ k^{25}$
0	0.0_4598	0.00481	—	0	0.0_3132	0.00674	—
3	664	594	0.00689	1	1555	937	0.0721
4	685	631	691	$1\frac{1}{2}$	164	0.01048	700
5	705	668	695	2	172	1151	713
6	725	701	686	$2\frac{1}{2}$	1795	1250	718
7	745	740	700	3	186	1341	718
8	764	767	679	$3\frac{1}{2}$	192	1425	713
9	780	809	699	4	1965	1486	703
11	815	879	706	$4\frac{1}{2}$	2015	1560	706
13	844	940	699	5	206	1628	704
15	874	0.01002	698	$5\frac{1}{2}$	2095	1680	703
17	902	1070	708	$6\frac{1}{2}$	213	1734	705
20	938	1150	698	∞	2505	2380	—
23	973	1238	704				
26	0.0_31008	1325	712				
29	1037	1401	712				
32	1064	1473	711				
36	1098	1563	710				
∞	1497	2913	—				

gemiddeld: $0.4343\ k^{25} = 0.0709$.

gemiddeld: $0.4343\ k^0 = \mathbf{0.00700}$.

[1]) Billitzer, Sitz. Ber. Ak. Wien 1899, p. 416.
[2]) Rec. **31**, 80 (1912).

Aldus werden voor verschillende zuuranhydriden de volgende constanten verkregen :

Hydratatie-constanten der vetzuuranhydriden.

	$0.4343\,k^0$	$0.4343\,k^{25}$	Waarden gevonden door RIVETT, WILSDON en SIDGWICK.
azijnzuur anhydride	—	0.0713	0.0701
propionzuur „	0.00700	0.0372	0.0372
n. boterzuur „	0.00471	0.0243	0.0204
isoboterzuur „	0.00454	0.0227	
azijnzuurpropionzuuranhydride	—	0.0522	

Deze tabel bevat een samenvatting der verkregen constanten bij een anhydride-concentratie van 0.01 à 0.02 normaal. Wij kozen deze gelijke maar geringe concentratie, omdat het aan SIDGWICK en zijne medewerkers [1]) gebleken was, dat de constante afnam, wanneer de concentratie veel grooter genomen werd, en de hoogere zuuranhydriden niet meer dan voor ± 0.03 n. oplosbaar waren.

Alleen onder deze voorwaarden konden de verkregen constanten onderling vergeleken worden.

a. Uit deze gegevens volgt in de eerste plaats, dat de temperatuursinvloed op de constante voor de vetzuren onderling ongeveer gelijk is :

$$\frac{k^{25}}{k_0} \text{ is voor azijnzuur} = 5.0$$
$$\text{propionzuur} = 5.3$$
$$\text{n. boterzuur} = 5.2$$
$$\text{isoboterzuur} = 5.0,$$

en belangrijk verschillend van dengene, die vroeger voor de cyclische anhydriden gevonden is [2]).

b. Voor iso- en n-boterzuur bedraagt de verhouding der hydratatieconstanten $= 1 : 1{,}04$, resp. $1 : 1{,}07$; die der dissociatie-constanten : $1 : 1{,}01$, resp. $1 : 1{,}02$. De vertakking van een verzadigde groep schijnt dus op de hydratatiesnelheid weinig invloed uit te oefenen.

Dit is in overeenstemming met het feit, dat de hydratatie-constanten

[1]) Soc. **97**, 732 (1910), **101**, 1708 (1912) en **103**, 1959 (1913).

[2]) Deze is afgeleid uit de boven aangegeven metingen in verband met die van SIDGWICK en RIVETT (l.c.) en van ORTON en JONES. Soc. **101**, 1708 (1912).

[3]) Recueil **31**, 80 (1912).

der beide isomere s-dimethylbarnsteenzuuranhydriden evenredig is aan de dissociatie-constanten der bijbehoorende zuren [1]).

c. Nemen wij nu voorloopig aan, dat de hydratatie-constante bij gelijke andere invloeden evenredig is aan de dissociatie-constante, dan zal de specifieke invloed van de verzadigde groep in getalwaarden kunnen worden uitgedrukt.

Daartoe hebben wij slechts de hydratatie-constanten door de dissociatie-constanten te deelen, wij verkrijgen dan voor deze groepinvloeden, bijv. bij 25°:

		Verhouding
Voor azijnzuur	3.92×10^{-3}	
		1.36
propionzuur	2.89×10^{-3}	
		1.75
n boterzuur	1.65×10^{-3}	
isoboterzuur	1.58×10^{-3}	

Uit de overeenkomstige waarden voor boterzuur en isoboterzuuranhydride volgt, dat de invloed van de configuratie van de groep, ten opzichte van andere invloeden gering moet zijn (zie *b*).

De invloed van de massa moet daarentegen zeer groot zijn, daar de verlangzaming, die er intreedt door invoering van twee methylgroepen in het azijnzuur-anhydride (= 1.36) geringer is dan die welke geconstateerd is bij invoeren van diezelfde groepen in het propionzuuranhydride (= 1.75).

Deze sterkere vertragende invloed van de aethyl- dan van de methylgroep blijkt ook uit hetgeen bij het gemengde azijnzuurpropionzuuranhydride is gevonden. De constante daarvan ligt tusschen de beide constanten van het azijnzuur en van het propionzuur in, maar iets naar de zijde van het propionzuur.

Bij het isovaleriaanzuuranhydride zijn wij op zeer groote moeilijkheden gestooten; de oplosbaarheid van deze stof in water is uiterst gering, zoodat wij geen oplossingen konden verkrijgen, die meer bevatten dan ongeveer 0,005 mol. proc.

Door de zeer geringe snelheid, waarmede de hydratatie plaats vond en de vrij groote geleidbaarheid van het isovaleriaanzuur kon het proces overigens zeer nauwkeurig gevolgd worden.

Hierbij bleek, dat er van een constante geen sprake was; zij nam af, maar deed dit zóó regelmatig (en na elimineering van alle mogelijke storingen) zóó volkomen overeenstemmend, dat wij concludeeren konden, dat deze daling op een zeer bepaalde oorzaak moest kunnen worden teruggevoerd.

[1]) Rec. 31, 80 (1912).

De hier volgende tabel geeft ééne der vele metingen weer:

Isovaleriaanzuuranhydried bij 25°.0.

λ	z	c	$0.4343\ k^{25}$
0	0.0_4670	0.00210	—
1	694	224	0.00247
3	727	244	209
5	757	264	209
7	782	280	201
9	804	294	195
11	822	306	188
14	843	321	179
17	863	335	174
20	879	345	166
25	899	360	156
30	914	371	146
37	929	384	139
45	940	392	123
55	953	401	111
∞	0.0_31027	463	—

Werden de bij verschillende metingen verkregen constanten tegen den tijd uitgezet, dan konden wij door de aldus verkregene punten vloeiende krommen trekken, die samenvielen of volmaakt evenwijdig liepen [1]), ten teeken, dat wij hier niet alleen met geen waarnemingsfouten te doen hadden, maar dat de daling te wijten moest zijn aan een storende reactie, en, met het oog op de regelmatigheid, aan een volgreactie (z. o.).

Ingevolge de waarnemingen van VOERMAN (l. c.) werd eerst gemeend, dat het anhydride gepolymeriseerd zoude zijn en dat dus een opeenvolging van depolymerisatie en hydratatie werd gemeten. Daar echter

[1]) Het laatste, omdat de aflezingen niet altijd precies op hetzelfde moment na oplossing van het anhydride begonnen, daar het filtreeren wel eens iets langer duurde en het temperatuurevenwicht in het weerstandsvat niet altijd na den zelfden tijd bereikt was.

het anhydride zelfs in sterk associeerende vloeistoffen, C_6H_6 en $C_6H_5NO_2$, niet de minste aanwijzingen van polymerisatie vertoonde, lieten wij deze veronderstelling vallen voor de volgende:

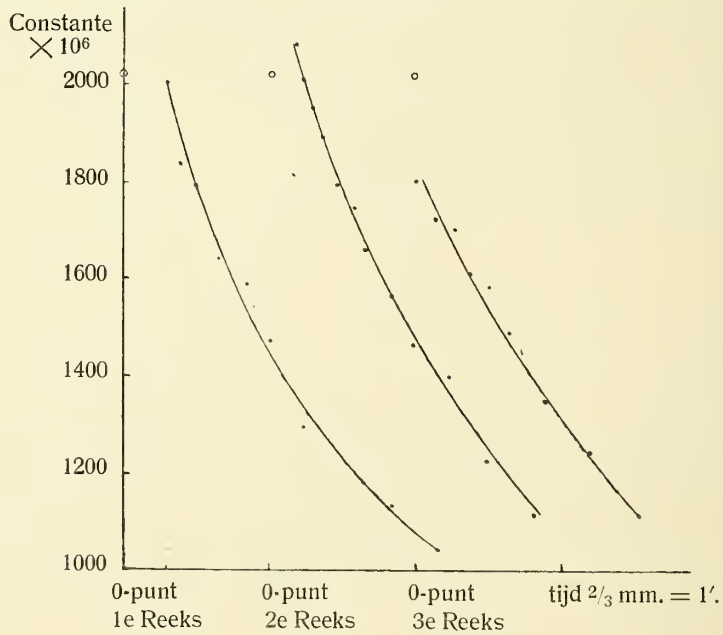
Men kan het proces verdeeld denken in twee phasen: de eerste is de vereeniging met water, de eigenlijke hydratatie; de tweede is de splitsing van het hydraat in twee molekulen zuur.

Nu zal bij de lagere zuuranhydriden het eerste proces zeer snel verloopen, waardoor alleen het tweede gemeten wordt en de reactie dus het beeld vertoont van het eenvoudig monomolekulair verloop.

Is de snelheid van het eerste ten opzichte van het tweede niet meer praktisch oneindig groot, dan hebben wij met de opeenvolging van twee monomolekulaire, in de zelfde richting verloopende, processen te doen en de monomolekulair-berekende constante zal een regelmatige verandering vertoonen [1]).

Wij geven hier een drietal dezer waarnemingsreeksen met zeer zorgvuldig gezuiverd synthetisch isovaleriaanzuuranhydride verkregen.

Dalende constante der hydratatie van het Isovaleriaanzuuranhydride.



De nadere bespreking van deze waarnemingen in verband met de voor monomolekulaire volg-reacties geldende betrekking, zal elders worden gegeven, wij vestigen er echter nu reeds de aandacht op, dat door Benrath [2]) is gevonden, dat de reactie tusschen *aequivalente*

[1]) Ostwald. Lehrbuch Allg. Ch. II, 2, 285.
[2]) Z. Ph. Ch. **67**. 501 (1909).

hoeveelheden water en azijnzuuranhydride in ijsazijn monomolekulair verloopt, hetgeen ook niet anders kan verklaard worden, dan door aan te nemen, dat zij gezamenlijk in ijsazijn als hydraat opgelost zijn (dat de hydratatie m. a. w. uiterst snel verloopt) en dit hydraat in de zuurmolekulen uiteenvalt [1]).

Verder zijn wij er ook in geslaagd het vormen van andere additioneele verbindingen met de zuuranhydriden aan te toonen, waarvan die met isovaleriaanzuuranhydride en heptylzuuranhydride een grootere stabiliteit vertoonen dan die met de lagere zuuranhydriden.

Zoo konden wij de additie-produkten van ferricyaanwaterstofzuur met isovaleriaanzuur- en heptylzuuranhydride in kristallijnen toestand afzonderen en analyseeren, terwijl deze twee met perchloorzuur (70 % opl.) verkleuringen gaven, die op additie wezen.

Met groote waarschijnlijkheid kunnen wij nu wel reeds concludeeren, dat de overgang van zuuranhydriden in zuren in twee phasen verloopt; vermoedelijk heeft eerst aanlegging der anhydride- aan de watermolekulen plaats, die bij de lagere termen zeer snel geschiedt, deze wordt gevolgd door de splitsings-reactie, welke langzamer verloopt.

De analogie, die er bestaat tusschen de zuuranhydriden, de esters en de aethers en tusschen de zuurvorming, de verzeeping en de alkohol-vorming, maakt, dat de opheldering van de eerste reactie van algemeener beteekenis wordt.

Blijkt bij de verdere bewerking der verkregen resultaten, dat het door ons bestudeerde proces met zekerheid de aanlegging van water, gevolgd door de hydraulyse is, dan mogen wij verwachten, dat dit ook het geval zal zijn bij de andere straksgenoemde processen.

Men krijgt dan ook hier weer, zooals bij vele andere chemische omzettingen, den indruk, dat er een vóórstadium aan de eigenlijke reactie voorafgaat, nml. het onder elkanders invloed komen der molekulen.

Dit openbaart zich veelal in het vormen van een additieprodukt, maar hier evenals bij de katalytische verschijnselen, zal de eigenlijke reactie sneller verloopen, naarmate dit additieprodukt zich sneller vormt en naarmate het minder stabiel is.

SAMENVATTING.

1°. Er werd bepaald het verloop der zuurvorming uit eenige aliphatische verzadigde zuuranhydriden met overmaat water bij 0° en 25°.

[1]) Benrath meet de dichtheid van een mengsel van azijnzuuranhydride, ijsazijn en water gedurende de hydratatie; hij vindt een dichtheidsverandering van ongeveer één eenheid in de tweede decimaal.

2°. Bij de lagere zuuranhydriden tot en met die der boterzuren bleek dit een monomolekulaire reactie te zijn, met een betrekkelijk geringe temperatuurscoefficient.

3°. Daar uit vroegere onderzoekingen gebleken was, dat de reactie-constante in nauw verband stond met de dissociatie-constante der zich vormende zuren, kon door elimineering van dezen invloed worden afgeleid, dat de hydratatie-constante kleiner wordt naarmate de massa der verzadigde groep toeneemt, en dat vertakking van de verzadigde koolstofketen weinig invloed op deze constante heeft.

4°. Uit de daling der „constante" voor de zuurvorming van het isovaleriaanzuuranhydride werd afgeleid, dat de zuurvorming in 't algemeen in twee phasen plaats vindt: *a*. Additie van water, *b*. Splitsing van het hydraat; dat bij de lagere zuuranhydriden de eerste reactie zeer snel plaats vindt, zoodat de laatste, monomolekulaire, reactie gemeten wordt; dat bij het isovaleriaanzuuranhydride de eerste reactie ten opzichte van de tweede niet meer oneindig snel verloopt, zoodat men het beeld moet verkrijgen eener volgreactie met ongelijke reactie-constante.

Delft, December 1913.

Lab. der Org. Scheikunde der Technische Hoogeschool te Delft.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens den Heer A. SMITS een mededeeling aan: *„De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische evenwichten"*.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

1. Reeds vroeger [1]) deelde ik mede, dat het onderzoek ter toetsing van de theorie der allotropie met verschillende elementen en anorganische zoowel als organische verbindingen werd voortgezet. Het onderzoek der metalen, dat met *tin* en *kwik* was aangevangen, ondervond echter eenige vertraging, doordat alle tijd moest worden besteed aan de voortzetting van de studie van den *fosfor* en het *kwikjodide*, zoodat eerst voor betrekkelijk korten tijd de metalen weer ter hand konden worden genomen.

Zooals bekend mag worden ondersteld, berust de theorie der allotropie op deze *grondaanname*, dat elke phase van een stelsel dat

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 26 April (1912), 1289.

zich unair gedraagt minstens uit twee molecuulsoorten is opgebouwd, die in innerlijk evenwicht verkeeren en noodzakelijkerwijs als de komponenten van een pseudostelsel moeten worden opgevat. Deze theorie omvat dus alle mogelijke aggregaatstoestanden van een stof en haar zwaartepunt ligt, om de belangrijkheid harer gevolgtrekkingen, op het gebied dat tot heden nog het minst onderzocht werd n.l. op dat van den vasten toestand.

Nu is het duidelijk, dat de proeven die verricht worden om deze theorie te toetsen in de eerste plaats ten doel hebben te bewijzen, dat de verschillende aggregaatstoestanden, en vooral de vaste phasen van een stof, die het verschijnsel allotropie vertoont, inderdaad samengesteld zijn en in innerlijk evenwicht verkeeren kunnen, want iederen keer dat dit gelukt is een bevestiging van genoemde theorie gevonden. In de tweede plaats kan dan door voortzetting van het onderzoek worden getracht iets omtrent het type van het pseudostelsel te weten te komen, hetgeen natuurlijk een véél moeilijker probleem is.

2. De toetsing kan nu op verschillende wijzen plaats hebben.

1. door het onderzoek van den invloed der voorgeschiedenis op het stol- resp. smeltpunt, kookpunt, overgangspunt etc.

2. door het onderzoek van den invloed der voorgeschiedenis op de oplosbaarheid.

3. door het onderzoek van den invloed der voorgeschiedenis op het soort. gew., den viscositeit, den brekingsindex, de soort. warmte en verder op elke andere willekeurige eigenschap van de stof.

4. door de studie van elke willekeurige temperatuurfunctie, waarbij uit de wijze waarop deze functie met de temperatuur verandert een bevestiging van genoemde theorie kan volgen.

Behalve op deze wijze kan de theorie der allotropie vermoedelijk ook nog op andere wijzen getoetst worden, doordat, zooals ik reeds vroeger opmerkte [1]), kan verwacht worden, dat de verschillende molecuulsoorten van een zelfde stof, over het algemeen, in reactievermogen zullen verschillen.

Bij die gelegenheid wees ik er reeds op, dat hierdoor n.l. de passiviteit der metalen zou kunnen worden verklaard, en daarmede dus ook de blijvende of periodieke veranderingen in den potentiaalsprong tusschen metaal-electrolyt, bij het oplossen van eenige metalen langs electrolytischen weg, zoodat, wanneer deze opvatting juist bleek te zijn, in de studie van het verschijnsel der passiviteit, langs zuiver chemischen of langs electrolytischen weg te voorschijn geroepen, een

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 25 Jan. 1913, 1132.

nieuw middel gevonden zou zijn om de komplexiteit van de metalen te bewijzen.

Daar het mij nu voorkomt, dat het experiment inderdaad de juistheid van bovengenoemde onderstelling aantoont, wil ik hier nader uiteenzetten hoe het electrolytisch afscheiden en oplossen van metalen in het licht van de theorie der allotropie moet worden beschouwd, en tot welke gevolgtrekkingen wij daarbij komen.

3. Hebben wij een metaal dat het verschijnsel van allotropie vertoont, dan zullen in dit metaal verschillende molecuulsoorten aanwezig zijn. Laten wij nu, om het geval zoo eenvoudig mogelijk te kiezen, aannemen, dat naast éénatomige moleculen M, moleculen M_2 voorkomen. Wanneer nu dit metaal in een electrolyt wordt gedompeld en ionen uitzendt, zullen er twee verschillende soorten van ionen worden uitgezonden; draagt het metaal, als ion, per atoom drie positieve ladingen, dan zullen dit bij de gemaakte onderstelling de ionen $M^{\cdots}$ en $M_2^{\cdots}$ zijn.

Tot heden is steeds aangenomen, dat een metaal slechts één soort ionen uitzendt; nu zegt de theorie echter, dat, wanneer één van de koëxisteerende phasen in innerlijk evenwicht verkeert ook de andere in innerlijk evenwicht moet zijn, zoodat, wanneer in het metaal evenwicht heerscht tusschen de moleculen M en M_2, in den electrolyt evenwicht zal zijn tusschen de ionen $M^{\cdots}$ en $M_2^{\cdots}$. De eenvoudigste aanname is dus deze, dat de verschillende ionen door het metaal worden uitgezonden, hoewel dit niet behoeft te geschieden in de verhouding waarin zij als molecuul in het metaal aanwezig waren. Op deze wijze komen wij dan tot het resultaat, dat het unair electromotorisch evenwicht kan worden beschouwd als een bijzonder evenwicht in de reeks van electromotorische evenwichten van homogene mengkristallen, die wij ons opgebouwd kunnen denken uit de moleculen M en M_2, in verschillende verhouding.

Stel nu dat fig. 1[1]), voor een bepaalde T,P en een bepaalde totaal metaalionen-concentratie, aangeeft den potentiaal sprong Δ, tusschen electrolyt en metaal, als functie van de samenstelling.

Het punt a geeft aan den potentiaal van een oplossing van een M-zout van bepaalde metaalionen-concentratie uitsluitend $M^{\cdots}$-ionen bevattende, t.o.v. een in deze oplossing gedompeld metaal, dat gedacht wordt uitsluitend uit M moleculen te zijn opgebouwd.

Het punt b geeft hetzelfde aan voor een oplossing van dezelfde metaalionen-concentratie als de zooeven genoemde oplossing, maar uitsluitend $M_2^{\cdots}$-ionen bevattende, terwijl in deze oplossing is ge-

[1]) Zie Reinders. Zeitschr. f. Phys. Chem. **42**, 225 (1902).

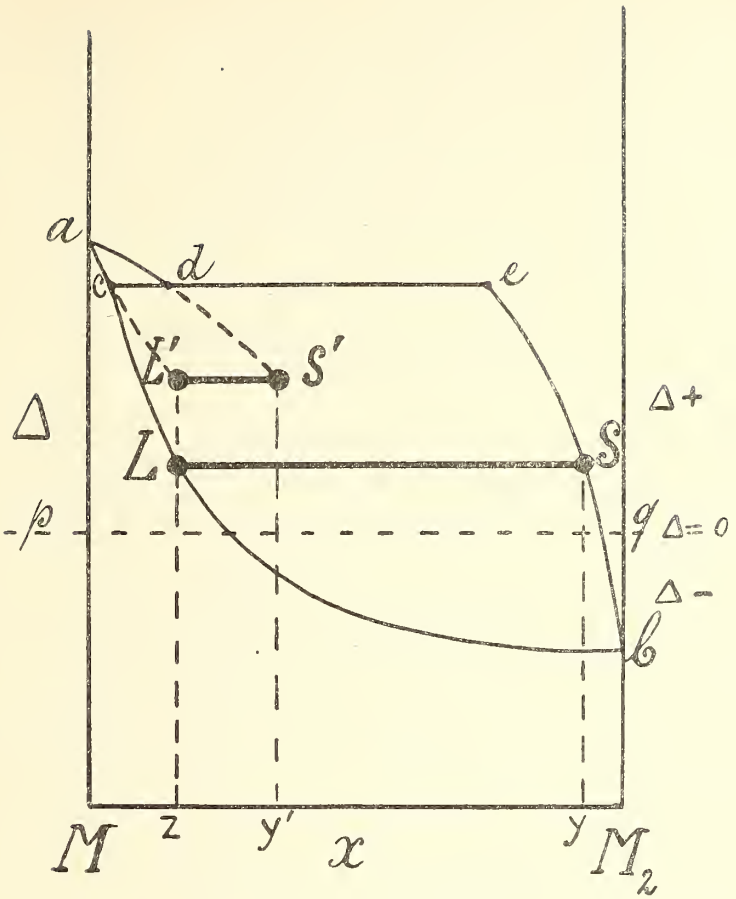


Fig. 1.

dompeld een metaal dat uitsluitend uit M_2 moleculen bestaat. Het metaal M wordt hier verondersteld een onedele, en M_2 een edele toestand van hetzelfde metaal te zijn.

Nu is in fig. 1 aangenomen, dat de metalen M en M_2 bij de onderstelde T en P in den vasten toestand beperkt mengbaar zijn. De twee takken van de onderbroken mengingsreeks zijn aangeduid door de lijnen *ad* en *eb*, terwijl de oplossingen, die met deze metaalphasen in electromotorisch evenwicht kunnen verkeeren, zijn aangegeven door *ac* en *cb*. De punten *cde* geven het driephasen electromotorische evenwicht aan. Dit driephasenevenwicht kan in het algemeen ook boven den potentiaal-sprong der twee metalen liggen, doch hier wordt dit geval niet beschouwd, omdat wij bij metalen wel altijd met associatie te doen zullen hebben, waarbij het te verwachten is, dat de metaalphase méér van den meest saamgestelden pseudokomponent zal bevatten, dan de koëxisteerende oplossing.

De bij electromotorisch evenwicht koëxisteerende phasen liggen natuurlijk op een horizontale, die, gegeven de Δ,x-figuur, en bij bekendheid van den potentiaal-sprong onmiddellijk de samenstelling der koëxisteerende phasen doet kennen.

Nu kunnen wij de formule van VAN LAAR [1]) voor den potentiaal-sprong tusschen mengkristallen van twee metalen en electrolyt natuurlijk ook op het hier onderstelde geval toepassen. Overwegende dat bij electromotorisch evenwicht

$$\Delta = -\frac{\overset{+}{\mu}_M - \mu_M}{v_M \varepsilon} = -\frac{\overset{+}{\mu}_{M_2} - \mu_{M_2}}{v_M \varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin $\overset{+}{\mu}_M$ en $\overset{+}{\mu}_{M_2}$ de mol.-potentialen der $M^{\cdots}$ en $M_2^{\cdots}$-ionen in den electrolyt en μ_M en μ_{M_2} die der moleculen M en M_2 in het metaal zijn, terwijl v_M en v_{M_2} de ladingen der verschillende metaal-ionen voorstellen, komt men tot de volgende betrekking voor den potentiaal-sprong

$$\Delta = \frac{RT}{v_M \varepsilon} ln \frac{K_M(1-x)}{C_M} = \frac{RT}{v_{M_2} \varepsilon} ln \frac{K_{M_2} x}{C_M{}^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Uit deze formule waarin, zooals ik vroeger heb aangetoond, K_M en K_{M_2} de verzadigings-concentraties der metaalionen $M^{\cdots}$ en $M_2^{\cdots}$ aangeven, [2]) volgt nu, dat

$$\left(\frac{K_M(1-x)}{C_M}\right)^{\frac{1}{v_M}} = \left(\frac{K_{M_2} x}{C_{M_2}}\right)^{\frac{1}{v_{M_2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en daar nu in het door ons onderstelde geval

$$v_{M_2} = 2 v_M \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

krijgt men

$$K^2{}_M \frac{(1-x)^2}{x} = K_{M_2} \frac{C^2 M}{C_{M_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

4. Nu geldt de hier geteekende Δ, x figuur 1 voor het geval dat de twee molecuulsoorten en de twee ionen-soorten zich *niet* in elkaar kunnen omzetten. Stelt zich nu echter een innerlijk evenwicht in, dan is alleen electromotorisch evenwicht mogelijk, wanneer de koëxisteerende phasen beide in innerlijk evenwicht verkeeren. Dit ziet men op de volgende wijze onmiddellijk in. De vergelijking (1) zegt

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wet. Febr. 1903, Chem. Weekbl. **41**, 1905. Lehrbuch der Theoretischen Elektrochemie.

[2]) Verslag Kon. Akad. v. Wet. 27 April 1906, 859.

$$\frac{\overset{+}{\mu}_M - \mu_M}{\nu_M \varepsilon} = \frac{\overset{+}{\mu}_{M_2} - \mu_{M_2}}{\nu_{M_2} \varepsilon}.$$

Nu is

$$\nu_{M_2} = 2\nu_M$$

zoodat

$$2\overset{+}{\mu}_M - 2\mu_M = \overset{+}{\mu}_{M_2} - \mu_{M_2}$$

of

$$2\overset{+}{\mu}_M - \overset{+}{\mu}_{M_2} = 2\mu_M - \mu_{M_2} \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waaruit volgt, dat wanneer bij electromotorisch evenwicht in den electrolyt innerlijk evenwicht heerscht, tusschen de metaalionen, waarbij

$$2\overset{+}{\mu}_M = \overset{+}{\mu}_{M_2},$$

een gevolg hiervan is, dat

$$2\mu_M = \mu_{M_2},$$

of in woorden, dat dan ook in het metaal innerlijk evenwicht moet heerschen en omgekeerd. Dezelfde conclusie volgt, zooals direct is in te zien, uit verg. (5), wanneer wij ook in dit geval de geldigheid van de wet van de chemische massawerking aannemen. De Δ,x-figuur geldt, zooals reeds werd gezegd, voor een bepaalde T, P en totaal metaalionen-concentratie. Het innerlijk evenwicht in de metaalphase is bij bepaalde T en P volkomen bepaald. Het innerlijke metaalionen-evenwicht in den electrolyt echter is afhankelijk van de concentratie; met de totaal concentratie verandert C_M resp. C_{M_2}, en daarmede volgens verg. (2) ook de potentiaalsprong Δ. Is dus ook de totaal metaalionen concentratie vastgelegd, dan is alles volkomen bepaald.

Stel nu, dat bij een gegeven T, P en totaal metaalionen-concentratie, waarvoor onze Fig. 1 geldt, het innerlijk evenwicht tusschen de metaalionen-wordt aangegeven door het punt Z, dan volgt uit de Δ, x-fig. dat bij unair electromotorisch evenwicht de oplossing L zal koëxisteeren met de metaalphase S, bij een potentiaalsprong, aangegeven door de ligging van de lijn LS. Zooals gezegd, is het innerlijk evenwicht in de metaalphase uitsluitend bepaald door T en P d. w. z. het punt y, maar de ligging van S in de Δ, x-fig. hangt natuurlijk af van de totaal metaalionen concentratie in den electrolyt.

Nu zien wij echter, dat, wanneer wij de lijnen ac en ad metastabiel doortrekken, dezelfde oplossing Z bij een hoogeren potentiaalsprong nog met een andere metaalphase in unair electromotorisch evenwicht kan zijn, n.l. met de phase S'. Dit tweede unaire electromotorische evenwicht is echter metastabiel, terwijl het eerste stabiel is.

Nemen wij nu allereerst aan, dat wij *steeds* met innerlijk evenwicht te doen hebben, dan zullen wij ons afvragen wat er zal

gebeuren, wanneer de oplossing Z wordt geëlectrolyseerd, terwijl de totaal metaalionen-concentratie constant gehouden wordt. Het is duidelijk, dat voor de afscheiding van een metaalphase, waarin een ander innerlijk evenwicht heerscht als in den electrolyt, een moleculaire transformatie noodig zal zijn, welke in ons geval uit de reactie $2M \rightarrow M_2$ bestaat. Uit Fig. 1 zien wij nu, dat de metastabiele phase S' veel dichter bij de vloeistof L' gelegen is dan de stabiele phase S bij de vloeistofphase L. *Hieruit volgt nu, dat de afscheiding van het metastabiele metaal S' een veel kleinere innerlijke transformatie vereischt dan die van S en dit zal tengevolge hebben, dat wanneer men electrolytische metaalafscheidingen uitvoert bij temperaturen, waarbij de transformatiesnelheid van de metastabiele modificatie in de stabiele klein is, de metastabiele toestand tot afscheiding komt.*

Wij zien dus hieruit dat, voor zoover „*das Gesetz der Umwandlungsstufen*" van Ostwald ook hier opgaat, de verklaring geheel analoog is aan die, welke door mij gegeven is voor de volgorde in het optreden van verschillende allotropische toestanden van een zelfde stof in de gevallen, waarbij de afscheiding *niet* door toevoer van electrische energie werd veroorzaakt [1]). Bij die gelegenheid wees ik er reeds op, dat de regel van Ostwald niet *altijd* behoeft op te gaan en ook hier laten zich uitzonderingen verwachten, wanneer n.l. de metastabiele en stabiele vaste phase slechts weinig in samenstelling van elkaar verschillen.

5. Hier hebben wij het verschijnsel electrolyse besproken, onderstellende, dat het innerlijk evenwicht in beide phasen zich met zoo'n groote snelheid instelt, dat op elk moment innerlijk evenwicht heerscht, doch dit is een grensgeval en het is zeker, dat de innerlijke evenwichtsinstelling, bij de gewone temperatuur althans, een merkbaar tijdsverloop vereischt. Het is daarom van belang na te gaan, wat de verschijnselen zullen zijn, wanneer de innerlijke evenwichtsinstelling geen gelijken tred kan houden met de concentratieveranderingen door het electrolytische proces veroorzaakt.

Het is daartoe het eenvoudigst allereerst het andere limietgeval aan te nemen, nl. dat de innerlijke transformaties tijdens de proef *volkomen* uitblijven. Wij denken ons dan twee staven van hetzelfde metaal M, die bij de temperatuur en den druk, waarvoor Fig. 1 geldt, op de een of andere wijze in innerlijk evenwicht zijn gekomen. Deze staven worden nu als electroden aangewend en geplaatst in de een of andere zoutoplossing van hetzelfde metaal en van een concentratie, waarvoor eveneens Fig. 1 geldt. Stel nu dat ook in de

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 84, 385 (1913).

oplossing innerlijk evenwicht bestaat, dan zijn dus beide metaal-electroden met de oplossing in electromotorisch evenwicht, en de koëxisteerende phasen worden in Fig. 1 aangegeven door de punten S en L. Vervolgens denken ons een negatieven katalysator toegevoegd, waardoor van innerlijke evenwichtsinstelling geen sprake meer is.

In Fig. 2 zijn de potentiaalsprongen geteekend, die tusschen beide electroden en den electrolyt bestaan. De afstand $cb = de$ geeft den

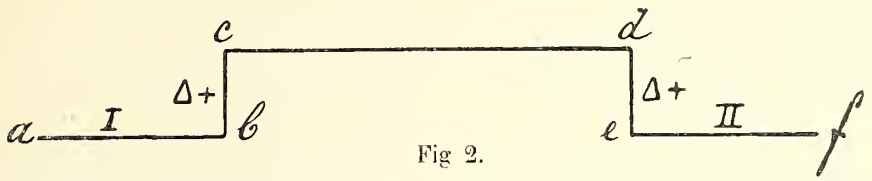


Fig. 2.

potentiaal van de oplossing, t. o. v. de metaalelectroden aan. De ligging van cd komt dus overeen met den potentiaal van den electrolyt, en die van de lijntjes ab en ef met de potentialen van de twee metaalelectroden I en II. De potentiaal van den electrolyt is hier dus positief t. o. v. die der metaalelectroden.

Verbinden wij nu de twee metaal-electroden met de polen van een batterij; stel I met de positieve en II met de negatieve pool, dan zal dus de electrode I oplossen, terwijl op de electrode II metaal uit den electrolyt neerslaat. Denken wij ons weer de totaal metaal-ionenconcentratie kunstmatig konstant gehouden, dan kan Fig. 1 ons rekenschap geven van hetgeen nu gebeuren zal.

Voeren wij aan de electrode I positieve electriciteit toe, dan wordt het electromotorische evenwicht een oogenblik verbroken, en er stelt zich een nieuw electromotorisch evenwicht in, doordat er moleculen van het metaal I als positieve ionen in oplossing gaan. Gingen nu de ionen $M^{\cdots}$ en $M_2^{:::}$ in oplossing in *dezelfde* verhouding als zij als moleculen in het metaal aanwezig waren, dan zou dus de samenstelling van het metaal *niet* veranderen, terwijl de electrolyt rijker werd aan $M_2^{:::}$-ionen. Het is duidelijk, dat, daar wij thans innerlijke transformaties uitsluiten, op deze wijze van een hernieuwde instelling van het electromotorisch evenwicht geen sprake kan zijn. Gingen de metaal-ionen in oplossing juist in dezelfde verhouding, waarin deze reeds in den electrolyt aanwezig zijn, dan zou de samenstelling van de metaalphase veranderen, terwijl die van den electrolyt dezelfde bleef, hetgeen evenmin tot een hernieuwde instelling van het electromotorisch evenwicht zou kunnen leiden.

Zoo zien wij dus, dat de metaalphase $M^{\cdots}$ en $M_2^{:::}$-ionen zal uitzenden in een verhouding liggende tusschen L en S, waardoor beide phasen rijker worden aan M_2 en er zich dus opnieuw weer

twee phasen kunnen vormen, die met elkaar in electromotorisch evenwicht verkeeren kunnen. Bij toevoer van positieve electriciteit aan de electrode I zal de potentiaal-sprong Δ dus moeten *dalen*, en wanneer de stippellijn *pq* in Fig. 1 den potentiaalsprong *nul* aangeeft, dan is het zelfs mogelijk, dat de potentiaalsprong Δ, aan electrode I, *negatief* wordt.

Wat zal er nu aan de andere electrode II gebeuren? Aan deze electrode wordt metaal afgescheiden en het is gemakkelijk in te zien, dat, aannemende dat aanvankelijk de stabiele phase *S* zich afscheidt, daarbij de verschillende metaal-ionen ontladen zullen worden in een verhouding liggende tusschen *L* en *S*, omdat alleen op deze wijze een hernieuwde instelling van het electromotorisch evenwicht mogelijk is. Aan den kant van de metaalafscheiding zullen de koëxisteerende phasen dus rijker worden aan *M*, en de potentiaal-sprong zal *grooter* positief worden. Bij een bepaalden potentiaalsprong, aangeduid door de lijn *ce*, zal naast de metaalphase *e*, nog een tweede metaalphase *d* ontstaan, en bij verder doorvoeren van den electrischen stroom blijft de potentiaalsprong konstant, totdat de metaalionen in den electrolyt, zich op de metaalphase *e* afzettende, deze laatste phase, oppervlakkig althans, in de metaalphase *d* hebben omgezet. Daarna zal de potentiaalsprong weer kunnen stijgen, terwijl de metaalphase zich beweegt langs de lijn *da* en de electrolyt langs *ca*.

Uit het voorgaande mogen wij dus concludeeren, dat, wanneer de stroom eenigen tijd heeft doorgegaan, de figuur 2 der potentiaal-sprongen in fig. 3 kan zijn overgegaan.

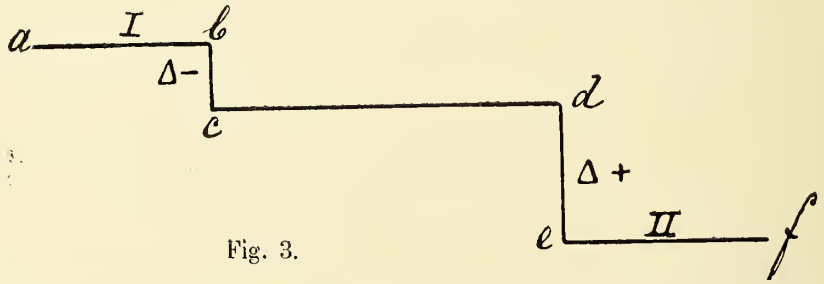


Fig. 3.

Hoewel dus aanvankelijk tusschen I en II geen potentiaalverschil bestond, zal dit na eenigen tijd wel het geval zijn, omdat, tengevolge van het electrolytische proces, de eene metaalelectrode minder onedel of zelfs edel is geworden, terwijl daarentegen de andere electrode onedeler geworden is.

In vele gevallen zal, zooals gezegd, de *metastabiele* toestand tot afscheiding komen, en dan is natuurlijk een *deel* van het potentiaal-verschil daaraan toe te schrijven. Aan den aard van het verschijnsel verandert dit echter niets.

6. Nu is hier het limiet-geval ondersteld, dat de metaal-moleculen en -ionen zich gedurende de proef in het geheel niet in elkaar transformeeren, hetgeen echter in het algemeen niet het geval zal zijn. Als regel zal het stelsel zich, wat de metaal-moleculen en -ionen betreft, niet volkomen unair gedragen en ook niet geheel als een pseudostelsel, en juist daarom kunnen zich hier uiterst merkwaardige verschijnselen voordoen. Zoo heeft men gevonden, dat in sommige gevallen bij de hierboven beschreven proef, periodieke schommelingen in den potentiaalsprong optreden, hetgeen, zooals ik reeds vroeger mededeelde, er op schijnt te wijzen, dat de innerlijke transformaties aanvankelijk door negatieve katalytische invloeden worden geremd, die echter, nadat een zekere graad van metastabiliteit is bereikt, niet meer in staat zijn den ontstanen metastabielen toestand te handhaven, zoodat plotseling een innerlijke transformatie intreden kan, die zich door zelf-enting met groote snelheid over het geheele metastabiele metaaloppervlak voortplant. Heeft deze transformatie, waarbij het innerlijk evenwicht min of meer is genaderd, plaats gehad, dan kan hetzelfde verschijnsel zich weer herhalen. Ik heb er reeds op gewezen, dat de negatieve katalytische invloed hier waarschijnlijk wordt uitgeoefend door een spoortje in het metaal opgeloste zuurstof, welke invloed natuurlijk ook werkzaam kan zijn daar, waar geen periodieke schommelingen in den potentiaalsprong optreden, doch een voortdurende verandering in dezelfde richting.

Het is hier de plaats om er op te wijzen, dat het *explosieve antimoon* waarschijnlijk een metaalphase is, die ver van den innerlijken evenwichtstoestand is verwijderd en waarin de innerlijke transformaties geremd zijn door het opgeloste antimoonchloride.

7. In verband met het voorgaande is het gewenscht er de aandacht op te vestigen, dat volgens deze beschouwingen *het contact met de oplossing van een zout van het metaal versnellend werken moet op de innerlijke evenwichtsinstelling van het metaal.*

In het algemeen zal men n.l. wel mogen aannemen, dat het innerlijk metaalionen-evenwicht, in den electrolyt, zich bij de gewone temperatuur en druk vrij snel instelt, terwijl het metaal zich onder dezelfde omstandigheden vermoedelijk meestal niet of uiterst langzaam in evenwicht stellen zal. Denken wij ons nu het geval, dat, bij de gewone temperatuur en druk, een metaal gedompeld is in de oplossing van een zout van dit metaal, dan zal, om bij het onderstelde geval, in fig. 1 aangegeven, te blijven, het metaal te veel M of te veel M_2 moleculen bevatten. De electrolyt, die wel in innerlijk evenwicht wordt gedacht, kan met dit metaal niet in

electromotorisch evenwicht zijn, en een gevolg hiervan is, dat zoowel de electrolyt als het metaal er naar zullen streven dit electromotorisch evenwicht te bereiken. Stel dat het metaal te veel M moleculen bevat, dan zullen er $M_2^{:::}$ ionen uit den electrolyt op het metaal neerslaan, en M moleculen zullen door het metaal als ionen in oplossing worden gezonden. Terwijl nu in den electrolyt de ionensamenstelling, tengevolge van innerlijke transformaties, konstant blijft, verandert de samenstelling in het oppervlak van het metaal zoodanig, dat zij ten slotte overeenkomt met het innerlijk evenwicht. Met behulp van den electrolyt is het oppervlak van het metaal dus in innerlijk evenwicht gekomen en de mogelijkheid is nu gegeven, dat ook de dieper gelegen lagen zich door zelf-enting in innerlijk evenwicht gaan stellen.

Is de temperatuur die van het overgangspunt, dan ligt de electrolyt bij innerlijk evenwicht juist in c (Fig. 1) en boven deze temperatuur op het lijntje ac. Bij het overgangspunt zal de electrolyt, om de zooeven vermelde redenen, het innerlijk evenwicht zoowel in de metaalphase e, als in de metaalphase d in sterke mate moeten bevorderen.

8. Ten slotte wil ik hier nog op een andere omstandigheid wijzen, die men op grond van de beschouwingen van de theorie der allotropie met groote waarschijnlijkheid kan verwachten.

Blijven wij ter vereenvoudiging bij het voorbeeld dat een metaal bestaat uit moleculen M en M_2, dan is het duidelijk, dat, daar wij elk atoom, als ion, *drie* positieve ladingen hebben toegekend, zich bij oplossing van dat metaal b.v. in zoutzuur de moleculen MCl_3 en M_2Cl_6 zullen vormen. Het vaste zout, dat men uit deze oplossing kan afzonderen zal eveneens beide molecuulsoorten bevatten, en in den innerlijken evenwichtstoestand in een verhouding, welke geheel door T en P is bepaald. Stel nu, dat men dit zout bij een zoo laag mogelijke temperatuur met waterstof reduceert, dan zal, wanneer deze temperatuur te laag is voor de innerlijke evenwichtsinstelling van de moleculen M en M_2, een metaal ontstaan, dat, wat innerlijke samenstelling aangaat, zéér veel kan verschillen van het metaal, zooals wij dat kennen. Bevat het verkregen metaal relatief meer enkelvoudige moleculen dan in den innerlijken evenwichtstoestand, dan zal het een grooter reactievermogen bezitten, daar vermoedelijk een associatie over het algemeen met een vermindering der chemische activiteit gepaard gaat.

Wellicht zal op deze wijze het pyrophorisch verschijnsel moeten worden verklaard, dat reeds bij verschillende metalen is waarge-

nomen, en bij verhitting van het metaal op hoogere temperatuur weer verdwijnt.

Hiermede zijn in het kort de verschillende richtingen aangegeven, waarin de metalen op mijn laboratorium sinds eenigen tijd worden bestudeerd.

SAMENVATTING.

In het voorgaande werd de theorie der allotropie toegepast op het electromotorisch evenwicht tusschen metaal en electrolyt, waarbij bleek, dat een metaal dat het verschijnsel van allotropie vertoont, en bij gevolg uit verschillende molecuulsoorten (verschillend in associatiegraad) is opgebouwd, in een electrolyt gedompeld, verschillende ionensoorten zal uitzenden. Daardoor kon worden aangetoond, dat het unaire electromotorische evenwicht in de Δ,x-figuur van een pseudostelsel thuis behoort, welk stelsel te realiseeren zou zijn voor het geval, dat de verschillende soorten van metaal-moleculen en -ionen zich b.v. door de aanwezigheid van een negatieven katalysator niet in elkaar konden transformeeren.

De toepassing van deze nieuwe beschouwingswijze op het verschijnsel electrolyse voerde nu tot de volgende resultaten.

In de eerste plaats kon worden duidelijk gemaakt, dat en waarom, bij de electrolytische metaalafscheiding, in vele gevallen, *niet de stabiele doch de metastabiele* phase zal worden verkregen. In de tweede plaats liet de theorie zien, dat, wanneer de innerlijke transformaties, onder negatieve katalytische invloeden, uitblijven of geremd worden, het metaal dat langs electrolytischen weg tot oplossing wordt gebracht, zich oppervlakkig zal *veredelen* [1]), terwijl het nieuw afgescheiden metaal *onedeler* [2]) zal zijn dan hetgeen in oplossing ging.

In de derde plaats werd waarschijnlijk gemaakt, dat ook de periodieke schommelingen in den potentiaalsprong, welke op een periodieke veredeling van het metaaloppervlak wijzen, zich van uit hetzelfde standpunt laten verklaren.

In de vierde plaats werd aangetoond, waarom het contact van een metaal met de oplossing van een zijner zouten een versnellenden invloed op de innerlijke evenwichtsinstelling van het metaal moet uitoefenen.

Ten slotte werd de aandacht gevestigd op de mogelijkheid, dat bij reductie van metaalverbindingen, bij lage temperaturen, metaalmassa's worden verkregen, die ver van den innerlijken evenwichts-

[1]) Dit kan hier ook beteekenen minder onedel worden.

[2]) „ „ „ „ „ „ edel worden.

toestand verwijderd zijn en een abnormaal groote chemische activiteit aan den dag kunnen leggen. Dit zal het geval zijn, wanneer zij van de gewone metaaltoestanden verschillen door een grooter gehalte aan de eenvoudiger saamgestelde molecuulsoorten. De pyrophorische toestanden, bij sommige metalen waargenomen, moeten wellicht op deze wijze worden verklaard.

Anorg. chemisch laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, 20 Dec. 1913.

Physiologie. — De Heer EIJKMAN biedt namens den Heer L. K. WOLFF eene mededeeling aan: *„Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen."* (Eerste mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer SPRONCK).

In 1902 heeft BESREDKA [1]) eene mededeeling gedaan over een nieuwe manier om proefdieren te immuniseeren tegen pest, cholera en typhus. Deze wijze van immunisatie bestond hierin, dat de dieren werden ingespoten met de desbetreffende bacillen (dood of levend), nadat deze eerst met een op ze ingesteld antiserum waren behandeld en daarna weer van het overtollige serum waren bevrijd.

Het bleek, dat door deze behandeling de immuniteit bij de dieren veel sneller optrad dan na inspuiting van onbehandelde bacillen, dat de immuniteit van even langen duur was en bovendien, dat de bacillen door deze behandeling hunne toxische eigenschappen hadden verloren.

Sinds dien tijd is de methode van BESREDKA op veel andere bakteriën toegepast en volgens mededeelingen van verschillende auteurs bijna steeds met goed resultaat.

In een referaat over zijn methode [2]) in 1910 eindigt BESREDKA met de woorden, dat gebleken is, dat sensibilisatie den bakteriën nieuwe eigenschappen verleent, zoodat zij nu eersteklas-vaccins worden, vaccins met eene werking, die betrouwbaar, snel, onschadelijk en duurzaam is.

Hiermede in strijd schijnen proeven van NEISSER en LUBOWSKI [3]), VON DÜNGERN [4]) en SACHS [5]) [6]).

[1]) C. R. de l'Académie des Sciences, 2 Juni 1902.
[2]) Bulletin de l'Institut PASTEUR, 1910, pg. 241.
[3]) Centr. f. Bakteriologie I, dl. 30, pg. 423.
[4]) Münch, Med. Woch. Schr. 1900, No. 20.
[5]) Centr. f. Bakteriologie I, dl. 30, pg. 491.
[6]) Over de immunisatie door middel van toxine-antitonine-mengsels, die door de

Neisser en Lubowski onderzochten bij konijnen de productie van agglutininen tegen typhusbacillen door inspuiting van typhusbacillen, die met agglutininen beladen waren eenerzijds, en inspuiting van niet behandelde bacillen anderzijds. Zij vonden, dat de eerstgenoemde bacillen een veel geringer effect hadden dan de niet behandelde. Op te merken is, dat hun behandelde bacillen maximaal verzadigd waren met agglutininen en daarna weer ettelijke malen uitgewasschen [1]).

Von Düngern heeft een enkele proef beschreven over het immuniseerend vermogen van met amboceptor beladene runderbloedlichaampjes bij het konijn. Hij vond in zijn proef nagenoeg geen amboceptorvorming.

Sachs heeft deze proeven uitgebreid en wel gevonden, dat de amboceptorvorming een minder goede was, maar toch wel degelijk bestond. Ook hij deelt slechts één proefreeks mede met maximaal verzadigde bloedlichaampjes.

Ik wil hier niet wijzen op de verschillen, die er tusschen de proeven van Besredka en de Duitsche onderzoekers bestaan ; dit zal ik in een volgende mededeeling doen. Maar voor mij was die controversie voldoende om door uitgebreidere proeven in deze richting eenig nader inzicht te verkrijgen. Bovendien was er één argument, dat mij dwong de slotsom, die de Duitsche onderzoekers uit hunne proeven getrokken hebben, nl. dat met antilichamen beladene antigenen geen of weinig immunisatorisch effect bezitten, niet algemeen geldig te achten.

Het is toch een bekend feit, dat men, om een immuunserum met hoog titer te verkrijgen, meest meer dan eens het betreffende antigeen moet inspuiten. De tweede en volgende injecties geschieden dan bij een dier, dat reeds een zekere hoeveelheid antistoffen bezit, in het algemeen zelfs meer dan noodig is, om de hoeveelheid antigeen, die ingespoten wordt, te binden. Nu is er niet zoo heel veel verschil in het behandelen van een dier voor de tweede maal en het inbrengen van antigeen + antilichaam tegelijkertijd bij een onbehandeld dier. En uit het feit, dat de tweede injectie bij een voorbehandeld dier wel immunisatorisch effect heeft, concludeerde ik het onwaarschijnlijke van de meening van v. Düngern c.s.

---

nieuwste onderzoekingen van von Behring over de diptheriebestrijding weer naar voren zijn gekomen, wil ik hier niet spreken. Men zie hiervoor Kretz (Zeitschr. f. Heilkunde 1901, Heft 4) en J. Rehns (C. R. de la Soc. de Biol. 1901, février), die geen immunisatie konden teweegbrengen met gecompenseerde mengsels, in tegenstelling met Babes, wien dit wel gelukt was, en verder de mededeelingen van von Behring (D. Med. Woch. 1913), die vond, dat een mengsel, dat voor één diersoort neutraal reageerde, voor een ander diersoort nog toxisch kon zijn.

[1]) J. Rehns (C. R. de la Soc. de Biol. 1900, pg. 1058) vond geen verschil in immuniseerend vermogen tusschen geagglutineerde en niet behandelde bacillen.

Soortgelijke proeven zijn door Dr. THIELE uitgevoerd, blijkens een door hem in Londen in de discussie op de bacteriologische sectie gedane mededeeling. Toen waren mijn proeven reeds lang in gang.

Ik ben begonnen met bij konijnen het ontstaan van antilichamen te bestudeeren na inspuiting van heterogene roode bloedlichaampjes, die min of meer met amboceptor beladen waren. Ik heb vooral gezorgd ook met weinig amboceptor beladen roode bloedlichaampjes te gebruiken, omdat het mogelijk was, dat hierin een aanknoopingspunt gelegen was, om het verschil op te lossen.

Over de techniek der proeven het volgende:

Een groot aantal konijnen (15—18) werd steeds tegelijkertijd met de vreemde roode bloedcellen ingespoten. De konijnen waren nooit van tevoren met de betreffende bloedsoort behandeld. In mijn latere proeven zijn de dieren steeds van tevoren gewogen en proportioneel aan het lichaamsgewicht ingespoten. De bloedcellen waren door centrifugeeren en drie keer wasschen met zoutsolutie van serum bevrijd. Daarna werden zij gedurende minstens een half uur met het van te voren op 56° verwarmde antiserum gedigereerd. Daar op een enkele uitzondering na voor dit doel steeds homologe (konijnen-) sera werden gebruikt, was in mijn proeven het wegwasschen van het antiserum niet noodig, en werd dus niet gedaan. Steeds werd erop gelet, dat alle amboceptor ook geabsorbeerd werd.

Om georiënteerd te zijn over de snelheid van ontstaan der amboceptoren, werden de konijnen om de 2 of 3 dagen bloed afgetapt uit de oorvenen. (Steeds weinig, maximaal $^1/_2$ ccM.). Het daaruit verkregen serum werd gedurende een half uur op 56° verwarmd. Daardoor is geen rekening gehouden met optreden van thermolabiele amboceptoren.[1]) Trouwens, zooals uit het stuk van THIELE en EMBLETON blijkt, zijn deze nooit in groote hoeveelheid voorhanden en verdwijnen spoedig.

Het amboceptorgehalte der verschillende konijnensera van één dag werd steeds met hetzelfde caviaserum bepaald, zoodat onderling de getallen vergelijkbaar zijn. Als eenheid van amboceptor werd genomen een serum, waarvan 1 ccM. samen met $^1/_{10}$ ccM. complement (versch caviaserum) in staat was 1 ccM. eener 5 % suspensie van de betreffende bloedcellen in een half uur bij 37° op te lossen.

In de volgende tabellen zijn de *A.*-konijnen met *niet* gesensibiliseerde, de *B.*-konijnen met *zwak* gesensibiliseerde, de *C.*-konijnen met *sterk* gesensibiliseerde erythrocyten ingespoten. De hoeveelheid bloed

---

[1]) THIELE en EMBLETON, Z. f. Immunitätforschung, XX, pg. 1.

is onverdund bloed, voor 1 ccM. zijn dus 20 eenheden amboceptor gelijk aan 1 dosis.

I.

Subcutane injectie van schapenbloed $1^1/_2$ ccM. per Kilo gewicht.
A ongesensibiliseerd
B gesensibiliseerd met 6.6 doses
C „ „ 100 „
Sterkte van het sensibiliseerende serum: $^1/_{2000}$. Alles werd ook bij *C* geabsorbeerd.

A

konijn	na 5 dagen	na 7 dagen	na 10 dagen	na 12 dagen	na 14 dagen
121	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{200}$	$^1/_{500}$	$^1/_{500}$ bijna
122	$^1/_{20}$	dood	intercurrente ziekte		
123	$^1/_{20}$ bijna	dood	„		
124	$^1/_{50}$	$^1/_{100}$	dood		
125	$^1/_{20}$ bijna	$^1/_{200}$	$^1/_{200}$	$^1/_{500}$	$^1/_{500}$
B					
126	$^1/_{10}$	$^1/_{50}$	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$
127	$^1/_{10}$ bijna	$^1/_{20}$	$^1/_{20}$	dood	
128	$< ^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{50}$	$^1/_{200}$	$^1/_{200}$
129	$^1/_{10}$	dood			
130	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$ ruim	$^1/_{200}$	$^1/_{500}$	$^1/_{500}$
C					
131	$< ^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{100}$ bijna	$^1/_{20}$	$^1/_{200}$
132	$< ^1/_{10}$	$^1/_{20}$	—	$^1/_{100}$	$^1/_{200}$
133	$< ^1/_{10}$	$< ^1/_{10}$	dood		
134	$^1/_{10}$	—	$^1/_{50}$	$^1/_{50}$	$^1/_{100}$
135	$^1/_{10}$ bijna	$^1/_{10}$ bijna	$^1/_{20}$	$^1/_{20}$	$^1/_{100}$ bijna
136	$^1/_{10}$	$^1/_{10}$ bijna	$< ^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{100}$

Resultaat: iets snellere vorming van antilichamen bij de inspuiting met niet gesensibiliseerde erythrocyten en bovendien iets grootere titervorming. Maar het verschil is niet groot.

II.

Intraperitoneale injectie van paardenbloed $^1/_2$ ccM. per KG.
A niet gesensibiliseerd.
B gesensibiliseerd met 4 doses
C „ „ 20 „
konijnenserum, sterkte $^1/_{200}$.

A

konijn	na 5 dagen	na 7 dagen	na 10 dagen	na 12 dagen
11	bijna $^1/_{10}$	bijna $^1/_{20}$	bijna $^1/_{20}$	$^1/_{20}$
45	$< ^1/_{10}$	$< ^1/_{10}$	bijna $^1/_{20}$	$^1/_{20}$
48	$^1/_{10}$	$^1/_{10}$	bijna $^1/_{50}$	$^1/_{20}$
49	$< ^1/_{10}$	bijna $^1/_{10}$	bijna $^1/_{50}$	$^1/_{20}$
60	$< ^1/_{10}$	$^1/_{10}$	bijna $^1/_{20}$	$^1/_{20}$

B

63	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$
71	$< 1/10$	$< 1/10$	bijna $1/20$	$1/10$
68	$< 1/10$	$< 1/10$	bijna $1/10$	$1/20$
67	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$
70	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$

C

72	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$	$1/10$
73	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$
76	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$	$< 1/10$
78	$< 1/10$	$< 1/10$	$1/20$	$1/20$
79	$< 1/10$	bijna $1/10$	$1/20$	$1/20$

Resultaat: bij geen der konijnen wordt een hoog titer gevonden. Maar de immunisatie bij de *A* konijnen is duidelijk sneller en beter dan die der series *B* en *C*. Ook is het gedrag der *A* konijnen veel gelijkmatiger; bij *B* en *C* zijn veel grootere individueele verschillen.

III.

Intraveneuze injectie van runderbloed 1.6 c.c.M. per K.G.
A niet gesensibiliseerd.
B $1\frac{1}{4}$ doses
C 25 „
} konijnenserum sterkte $1/500$.

A

konijn	Gewicht	na 2 dagen	na 5 dagen	na 9 dagen	na 12 dagen	na 14 dagen
107	2100	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/200$ ruim
138	2100	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/100$	$1/200$ bijna	$1/200$
109	2000	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/100$ bijna	$1/100$	$1/200$ bijna
140	2100	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/1000$ bijna
108	2000	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/50$	$1/100$ bijna	$1/200$

B

114	3200	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/500$	$1/500$ bijna	$1/1000$ bijna
112	2600	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/200$	$1/200$ bijna	$1/100$
115	2700	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/500$	$1/500$ bijna	$1/200$
110	2350	$< 1/5$	$< 1/10$	$1/200$	$1/200$	$1/200$
116	2350	$< 1/10$ na 4dg.	$< 1/10$	$1/200$ na 11dg.	$1/500$	$1/1000$
104	3100	$< 1/10$	$< 1/10$	$1/200$	$1/500$	$1/1000$
139	2300	gestorven				
103	3300	„				

} anaphylaxie

C						
106	1700	$<1/5$	$<1/10$	$1/100$	$1/200$ bijna	$1/100$
113	2100	$<1/5$	$<1/10$	$1/20$	$1/100$	$1/100$
121	1200	$<1/5$	$<1/10$	$1/50$	$1/200$	$1/200$
142	1700	$<1/5$	$<1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/200$
125	1350	gestorven				
141	1550	„	anaphylaxie			
93	2200	„				

Résumé: Geen groote verschillen. Maar nu zijn de *B* konijnen, (die met zwak gesensibiliseerde erythrocyten zijn ingespoten) het vlugst in het produceeren van amboceptoren.

De *C* konijnen blijven ook tenslotte iets achter, zij het ook niet veel, de *A* en de *B* konijnen bereiken gemiddeld dezelfde titer. Spoedig na de injectie (5 minuten tot $1/2$ dag) zijn vijf konijnen gestorven, 2 *B* konijnen en 3 *C* konijnen.

Eene intraveneuze inspuiting van dezelfde hoeveelheid vreemde erythrocyten is dus veel gevaarlijker, wanneer deze met immuunserum zijn beladen.

IV.

Intraveneuze injectie $1/4$ c.c.M. per K.G. schapenbloed.
A niet gesensibiliseerd.
B gesensibiliseerd met 4 eenheden } hondenserum, dus het geen serum.
C „ „ 20 „ } Sterkte: $1/$.

konijn	Vóór de inspuiting. (De proefsera waren niet verwarmd)	na 3 dg.	na 5 dg.	na 7 dg.	na 10 dg.
A					
100	$1/5$	$1/10$	$1/200$	$1/500$	$1/1000$
101	$1/5$	$1/10$ bijna	$1/200$ bijna	$1/200$	$1/1000$
97	$<1/5$	$<1/10$	$1/1000$	$1/1000$	$1/2000$
99	$1/5$	$<1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/500$
98	$<1/5$	$<1/10$	$1/200$	$1/1000$	$1/2000$
B					
96	$1/5$	$<1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/200$
95	$1/5$ bijna	$<1/10$	$1/500$	$1/200$?	$1/500$
92	$1/5$ bijna	$<1/10$	$1/200$	$1/200$	$1/500$
94	$<1/5$	$<1/10$	$1/200$	$1/100$	$1/1000$ bijna
93	$<1/5$	$<1/10$	$1/100$	$1/200$	$1/1000$
C					
90	$<1/5$	$<1/1$	$1/50$	$1/100$ bijna	$1/200$
91	$1/5$ bijna	$<1/10$	$1/50$	$1/2$	$1/1$
87	$1/5$ bijna	$<1/1$	$1/100$	$1/200$	$1/200$
89	$1/5$ bijna	$<1/10$	$1/50$	$1/200$ bijna	$1/500$
88	$<1/5$	$<1/10$	$1/100$	$1/100$	$1/100$

Resumé: De hier behandelde konijnen hadden slechts eene geringe hoeveelheid normaalamboceptoren.

De *C* konijnen immuniseeren duidelijk langzamer dan de *A* en *B* konijnen; deze blijven de eerste dagen op één hoogte, tenslotte winnen de *A* konijnen het in titer.

Dat hier hondenserum is gebruikt om te sensibiliseeren, schijnt geen invloed te hebben.

V.

Intraveneuze injectie van schapenbloed. 1 ccM. per *konijn*. (De konijnen hadden ongeveer hetzelfde gewicht, 2—3 KG.). Elke groep = 2 konijnen.

A ongesensibiliseerd.
B $^5/_{12}$ doses
C $^5/_4$ „
D 8 „
E 24 „
F 50 „
G 100 „
H 150 „

} konijnenserum: sterkte $^1/_{2000}$. De erythrocyten konden 150 doses geheel absorbeeren.

konijn	na 2 dagen	na 5 dagen	na 7 dagen	na 10 dagen
A				
8	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{50}$	$^1/_{100}$	$^1/_{200}$
X	$< ^1/_{10}$	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{100}$ zwak	$^1/_{100}$
B				
9	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{10}$	$^1/_{200}$ zwak	$^1/_{500}$ zwak
17	$^1/_{10}$ „	$^1/_{20}$	$^1/_{500}$ „	$^1/_{500}$
C				
12	$< ^1/_{10}$	$< ^1/_{10}$	$^1/_{10}$	$^1/_{50}$ zwak
R	$< ^1/_{10}$	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{100}$ zwak	$^1/_{100}$ „
D				
21	$^1/_{10}$	?	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$
33	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{20}$	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$
E				
24	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{50}$
18	$^1/_{10}$ „	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{200}$
F				
M	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{50}$ zwak	$^1/_{50}$ zwak
22	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{20}$	$^1/_{20}$ „
G				
25	$^1/_{10}$	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{50}$ zwak	$^1/_{100}$ zwak
14	$< ^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{50}$	$^1/_{50}$ „

H				
16	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$
15	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{100}$ zwak	$^1/_{100}$

Voorzoover uit deze reeks resultaten zijn te trekken — immers de konijnen zijn niet nauwkeurig in verhouding tot hun lichaamsgewicht ingespoten — blijkt geen groot onderscheid tusschen de verschillende konijnen te bestaan. Het eindresultaat is bij *A* en *B* iets beter dan bij de andere; maar de verschillen zijn klein. Ook de sterk gesensibiliseerde erythrocyten (150 doses!) hadden immuniseerend vermogen.

Tenslotte heb ik nog twee proefreeksen gedaan, die ik niet in extenso mededeel, waarbij, waarschijnlijk door inspuiten van te weinig bloed, het amboceptorgehalte van alle dieren te laag bleef, om nauwkeurig gemeten te worden: in de eene reeks werden geen verschillen gevonden, in de andere immuniseerde het niet gesensibiliseerd bloed iets beter, maar de verschillen waren gering.

De slotconclusie, die uit deze proefreeksen is te trekken, moge nu volgen:

In het algemeen lukt het ook met gesensibiliseerde bloedlichaampjes amboceptoren op te wekken. De sterk gesensibiliseerde erythrocyten werken meest minder vlug; het serum der konijnen verkrijgt een geringer titer! Maar in het algemeen is het verschil niet groot, meestal minder dan Sachs en von Düngern vonden.

De zwak gesensibiliseerde erythrocyten doen in het algemeen niet onder in immuniseerend vermogen voor de niet gesensibiliseerde (in één proefreeks werkten ze zelfs iets vlugger); het eindresultaat is òf hetzelfde òf iets minder. In één reeks, bij de behandeling met rundererythrocyten, bleek de gevaarlijkheid der intraveneuze inspuiting van gesensibiliseerde bloedlichaampjes: een aantal konijnen gingen dood aan anaphylaxie. In den regel werden de injecties echter goed verdragen. Ik heb één proefreeks gedaan met inspuiting (intraperitoneaal) van gesensibiliseerde en niet gesensibiliseerde rundererythrocyten bij konijnen, die 14 dagen tevoren reeds een eerste injectie van rundererythrocyten hadden gehad en nu alle een gelijken titer hadden ($^1/_{200}$). De konijnen, die met sterk gesensibiliseerde bloedlichaampjes werden ingespoten, stierven alle 5 aan anaphylaxie, van die, welke met zwak gesens. en niet gesensibil. bloedlichaampjes werden ingespoten, stierven 3 van de 5 resp. 2 van de 5 aan anaphylaxie.

Ik heb deze proeven dus niet voortgezet.

Dec. 1913. *Path. Anat. Laboratorium Amsterdam.*

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van den Heer A. J. P. v. d. Broek: „*Over pterionnaden en pterionbeenderen*".

(Mede aangeboden door den Heer Pekelharing).

Het is bekend, dat de in het pterion aan elkaar grenzende beenstukken van den schedel zeer verschillende verhoudingen vertoonen, zoowel wat den vorm en de grootte der aangrenzende schedelnaden betreft als door het voorkomen van afzonderlijke beenstukjes, ossa epipterica.

Bij de meeste schedels grenzen het os parietale en de ala magna van het sphenoid over eene grootere of kleinere uitgestrektheid aan elkaar en wordt er dus eene spheno-parietale naad gevormd. Bij sommige schedels echter grenzen het os frontale en de squama temporalis met eene verschillend lange fronto-temporale naad aan elkaar. In dat geval spreekt men van een processus frontalis ossis temporalis.

De in het pteriongebied voorkomende ossa epipterica kunnen door hun aantal, grootte, vorm en ligging de configuratie aan het pterion sterk beïnvloeden.

Het onderzoek van de door de Lorentz-expeditie uit Zuid Nieuw-Guinea medegebrachte papoeaschedels, vermeerderd met een aantal, door den officier van gezondheid de Kock uit hetzelfde gebied toegezonden schedels leerde mij verhoudingen in het pteriongebied kennen, die een hernieuwd onderzoek daarvan wenschelijk maakten.

Bestudeering van de desbetreffende literatuur leert, dat de verschillende onderzoekingen, zoowel omtrent den proc. frontalis als omtrent de pterionbeenderen bijna alle van statistischen aard zijn en geen rekening houden met den toestand aan de aan elkaar tegenovergestelde zijden van eenzelfden schedel. Als gevolg van dit karakter der onderzoekingen is bijna steeds het voorkomen van een proc. frontalis, welke vorm dit ook bezit, op eenzelfde wijze beoordeeld geworden. Slechts bij Gruber[1]) vind ik, zooals verder blijken zal, verschillende vormen van fronto-temporale naad aangegeven.

Het onderzoek nu van een 114-tal schedels leerde mij drie punten kennen, waarop ik de aandacht zou willen vestigen, en wel: 1e dat men verschillende vormen van processus frontalis heeft te onderscheiden; 2e dat men, voor de beoordeeling van de beteekenis van een fronto-temporale naad steeds de twee schedelhelften onderling moet vergelijken en 3e dat men processus frontalis en pterionbeenderen met elkaar moet vergelijken.

Wat het eerste punt betreft merk ik op, dat men twee verschil-

[1]) Gruber W. Über die Verbindung der Schläfenbeinschuppe mit dem Stirnbeine. 1874.

lende wijzen bij het tot stand komen van een fronto-temporale naad streng van elkaar heeft te onderscheiden.

Ik wil de twee wijzen, waarop eene verbinding tusschen temporale en frontale kan tot stand komen, als type I en type II onderscheiden.

Type I vertoont ons aan den voorrand van het temporale een uitsteeksel, dat scherp ten opzichte van de squama temporalis is te omgrenzen. (Fig. 1). Verlengt men bij een zoodanigen schedel den margo spheno-temporalis naar boven toe, zooals dit in fig. 1 door een gestippelde lijn is gedaan, dan bereikt deze naad het parietale. GRUBER duidt deze verbinding als de „mittelbare Verbindung" tusschen temporale en frontale aan.

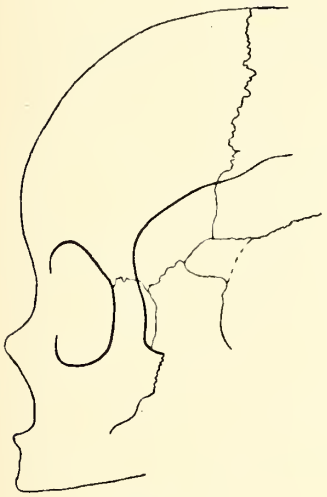


Fig. 1.

Fig. 2.

Type II vertoont ons eene zeer gelijkmatige vergrooting van de squama temporalis naar voren toe, waardoor dit beenstuk met het frontale in een fronto-temporale naad samenkomt (Fig. 2). Het is de „unmittelbare Verbindung" volgens GRUBER. Eene verbinding van het tweede type kan zich combineeren met een proc. frontalis van het eerste type.

Het aantal der onderzochte schedels bedraagt 114; in het geheel komt niet minder dan 47 maal eene verbinding tusschen temporale en frontale tot stand d. w. z. in 41,14 %. Over de beide typen verdeeld verhouden zich de schedels als volgt.

Een proc. frontalis van het eerste type komt 34 maal voor. 13 maal is de verhouding aan de beide schedelhelften symmetrisch, 21 maal is deze asymmetrisch, d. w. z. komt de proc. frontalis slechts aan eene zijde voor. Bij de 13 symmetrische schedels komen er 5

voor, die eene combinatie van eerste en tweede type vertoonen, zoodat van het eerste type alleen 8 symmetrische tegen 21 asymmetrische voorkomen, m. a. w. het eenzijdige voorkomen overweegt sterk boven het dubbelzijdige voorkomen.

Eene uitbreiding van de geheele squama temporalis naar voren toe (type II) komt 13 maal voor. 12 maal vindt men de uitbreiding beiderzijdsch en symmetrisch, slechts eenmaal is de verhouding aan de beide schedelhelften ongelijk. Hier overweegt dus het dubbelzijdig voorkomen sterk over het eenzijdig voorkomen.

Bij eenzijdig voorkomen van een proc. frontalis van het eerste type vond ik dit uitsteeksel 13 maal links tegen 6 maal rechts; de linker schedelhelft overweegt dus te dien opzichte sterk over de rechter helft.

Een onderzoek naar de verhouding aan de, aan den proc. frontalis tegenovergestelde zijde van den schedel leerde het volgende:

I. Processus frontalis links:

Rechts eene spheno-parietale naad 6 maal.
„ een os epiptericum typicum 3 maal.
„ meerdere ossa epipterica 1 maal.
„ een proc. temporalis ossis frontalis 1 maal.

Links een proc. front. en een os epiptericum:

Rechts een os epiptericum typicum 2 maal.

II. Rechts processus frontalis:

Links eene sphenoparietale naad 2 maal.
„ een os epiptericum typicum 2 maal.
„ meerdere ossa epipterica 2 maal.

Men vindt dus het vaakst tegenover den proc. front. eene sphenoparietale naad (8 van 19 gevallen). Deze naad ligt echter niet steeds op dezelfde plaats. Meestal ligt zij op de hoogte van den bovenrand van den proc. front.; zoodat het gebied, dat door dit beenstuk wordt ingenomen, in de ala magna van het sphenoid is opgenomen. Soms echter ligt de spheno-parietale naad ter hoogte van den onderrand van den proc. front., zoodat het gebied hiervan aan de andere zijde door het parietale wordt ingenomen.

Dat het gebied van den proc. front. aan de tegenovergestelde zijde kan worden ingenomen door het frontale, bewijst de schedel met een proc. temporalis ossis frontalis.

Indien aan de tegenovergestelde zijde van den proc. front. een of meerdere ossa epipterica voorkomen, dan beantwoorden deze in hunne ligging en grootte geheel aan den proc. frontalis.

Geheel anders verhouden zich de schedels met proc. frontalis van het tweede type. De vergrooting van het temporale naar voren toe

is zoo goed als altijd volkomen symmetrisch. Slechts eenmaal vond ik eene asymmetrie in dien zin dat aan de eene zijde type II werd gevonden, aan de andere zijde een os epiptericum typicum.

De vraag naar de genese en de beteekenis van de beide bovengeschetste toestanden moet m. i. op de volgende wijze beantwoord worden.

De processus frontalis van het eerste type moet als het homologon van een os epiptericum worden opgevat. Hiervoor bestaan de volgende gronden.

Ten eerste kan het gebied van den proc. frontalis aan de tegenovergelegen zijde van den schedel in één van de omringende beenstukken (sphenoid, parietale of frontale) zijn opgenomen.

Ten tweede beantwoorden, zooals reeds werd opgemerkt, de aan de tegenovergestelde zijde voorkomende ossa epipterica in hunne grootte en ligging aan den proc. frontalis. Ook wanneer een proc. front. met een os epiptericum te zamen aan eene schedelzijde voorkomen, beantwoordt een enkel os epiptericum aan de andere zijde aan de beide te zamen. Verder moge de uitgesproken variatie in vorm, en grootte van den proc. frontalis voor deze meening pleiten. Ten slotte zij opgemerkt dat, bij éénzijdig voorkomen van een os epiptericum of ossa epipterica de tegenovergestelde schedelhelft zich op dezelfde wijze voordoet als bij eenzijdig voorkomen van een proc. frontalis van het eerste type.

De proc. frontalis van het tweede type, de vergrooting dus van de squama temporalis naar voren toe, zoude tweeërlei oorzaak kunnen hebben. In de eerste plaats ware het denkbaar, dat eene eenvoudige vergrooting van het temporale naar voren toe de oorzaak is voor de verdringing van het sphenoïd en de vorming der frontotemporale naad; in de tweede plaats zoude deze toestand zijn oorzaak kunnen vinden in de assimilatie van een gedeelte van het als dekbeen optredende gedeelte van de ala magna van het sphenoïd bij het temporale; dus dat deel, hetwelk door Ranke als os intertemporale is onderscheiden.

Wellicht komen de beide wijzen van vergrooting van het temporale naar voren toe voor; dit is eerst door ontwikkelingsgeschiedkundige en vergelijkend anatomische onderzoekingen uit te maken.

Ossa epipterica.

De, in het pteriongebied voorkomende afzonderlijke beenstukjes heb ik tot de volgende typen gebracht:

I. Os epiptericum, grenzend aan vier beenstukken; (frontale, parietale, temporale en sphenoid) : os epipt. typicum.

II. Os epiptericum, grenzend aan drie beenstukken.

a: frontale, parietale en sphenoid: os epipt. anterius

b: parietale, temporale en sphenoid: os epipt. posterius
c: frontale, parietale en temporale: os epipt. superius
d: frontale, temporale en sphenoid: os epipt. inferius.

III. Os epiptericum, grenzend aan twee beenstukken, dus als naadbeen zich voordoende.

IV. Meerdere ossa epipterica.

Een os epiptericum typicum heb ik 30 maal gevonden, en wel 4 maal beiderzijdsch, 15 maal rechts en 11 maal links.

Bij beiderzijdsch voorkomen zijn de pterionbeenderen symmetrisch gelegen en gelijk van grootte. Bij eenzijdig voorkomen verhoudt zich de tegenovergestelde schedelhelft op de volgende wijze:

I. Rechts een os epiptericum

Links een proc. frontalis	4	maal.
,, eene spheno-parietale naad	5	,,
,, een proc. front. en een os epipt.	3	,,
,, meerdere ossa epipterica	2	,,

II. Links een os epiptericum

Rechts een proc. frontalis	2	maal
,, eene spheno-parietale naad	6	,,
,, meerdere ossa epipterica	1	,,

Uit dit overzicht volgt, waarop reeds boven wordt gewezen, dat de aan een os epiptericum tegenovergestelde schedelhelft zich op dezelfde wijze gedraagt als bij het eenzijdig voorkomen van een processus frontalis van het eerste type. Dat men, bij het eenzijdige voorkomen de rechterzijde ziet overwegen, staat, zooals vanzelve spreekt, in verband met het overwegen van den processus frontalis van het eerste type aan de linker zijde.

Indien aan de aan een os epiptericum typicum tegenovergestelde schedelhelft eene spheno-parietale naad gevonden wordt, dan geldt voor de ligging van deze naad geheel datgene, wat voor hare ligging wordt opgemerkt bij den proc. frontalis; het aan het afzonderlijke beenstuk beantwoordende gedeelte kan zoowel in het sphenoid als het parietale of het frontale zijn opgenomen.

Bij de combinatie van een proc. frontalis en een os epiptericum of bij voorkomen van meerdere ossa epipterica aan de aan een os epiptericum typicum tegenovergestelde schedelhelft beantwoorden deze te zamen aan dit beenstuk.

II. Een os epiptericum van het tweede type heb ik 7 maal aangetroffen, en wel 1 maal beiderzijdsch en symmetrisch, 5 maal rechts en 1 maal links.

Steeds was deze vorm van os epiptericum gecombineerd met een proc. frontalis van het eerste type, en kan dus voor de verhoudingen

aan de tegenovergestelde schedelhelft bij eenzijdig voorkomen naar het bovengezegde verwezen worden.

III. Een os epiptericum van het derde type heb ik slechts eenmaal gevonden in den vorm van een klein naadbeentje in de frontotemporale naad.

IV. Meerdere ossa epipterica vond ik 4 maal, en wel steeds 2 beenstukjes. 3 maal kwamen zij rechts, 1 maal links voor. Voor de verhouding aan de aan de ossa epipterica tegenovergestelde schedelhelft verwijs ik naar de reeds gegeven beschrijvingen.

Alles tezamen genomen heb ik dus pterionbeenderen in het geheel 42 maal aangetroffen, en wel 5 maal beiderzijdsch, 23 maal rechts en 14 maal links.

Men ziet hieruit, dat pterionbeenderen vaker rechts dan links optreden, terwijl de versmelting van in het pteriongebied optredende beenkernen met een der omgevende beenstukken, in het bijzonder het temporale, vaker links wordt aangetroffen.

Wat de beteekenis der pterionbeenderen is, laat zich op grond van dit onderzoek niet uitmaken. Dat het zoo veelvuldig voorkomen van deze afzonderlijke beenstukjes bij de Papoeas tegen de opvatting van Ranke[1]) pleit, die ze als pathologische vormingen beschouwt, zij terloops opgemerkt. Ook ten opzichte der pterionbeenderen moeten ontwikkelingsgeschiedkundige en vergelijkend anatomische onderzoekingen de verhoudingen tot klaarheid trachten te brengen.

Scheikunde. — De Heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" XI.

In al onze vorige mededeelingen hebben wij nog steeds het geval beschouwd dat de optredende vaste stoffen ternaire verbindingen zijn. Wij zullen thans aannemen dat eene binaire verbinding optreedt.

Het is duidelijk dat wij de verzadigingskurven onder eigen dampdruk en de kookpuntskurven van een binaire stof op dezelfde wijze kunnen afleiden, als dit in de vorige mededeelingen voor een ternaire stof is geschied.

Wij nemen eene uit B en C samengestelde verbinding F; wij stellen deze in fig. 1 door het punt F op de zijde BC van den komponentendriehoek ABC voor. Wij nemen nu een bepaalde temperatuur T en een druk P zoo, dat zich geen damp kan vormen en de isotherme alleen uit de verzadigingskurve van F bestaat. Deze is in fig. 1 door kurve pq voorgesteld.

Bij P-verlaging treedt nu ergens een gasveld en tevens het veld

[1]) Ranke. J. Ueber den Stirnfortsatz der Schläfenschuppe bei den Primaten. Sitzungsber. bayr. Akad. d. Wissensch 1898.

$L—G$ op, dat gas- en vloeistofveld van elkaar scheidt. Deze velden kunnen of ergens binnen den driehoek, of op een der zijden of in een der hoekpunten ontstaan; in fig. 1 kan men ze in het hoekpunt C ontstaan denken. Ook kunnen zich twee of meer dezer velden op verschillende punten van den driehoek vormen en later op verschillende manieren samenvloeien.

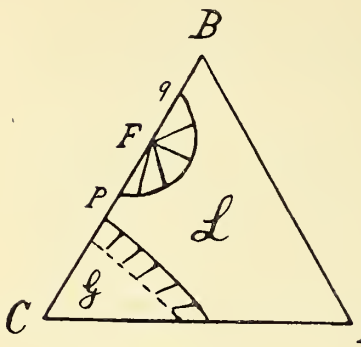


Fig. 1.

Wij zullen nu, naar gelang van de verschijnselen in het binaire stelsel BC, drie hoofdgevallen onderscheiden.

I. Het evenwicht vloeistof-gas van het binaire stelsel BC vertoont noch maximum- noch minimumdrukpunt. De druk van elke uit B en C bestaande vloeistof ligt dus tusschen de drukken der zuivere stoffen B en C.

II en III. Het evenwicht vloeistof-gas van het binaire stelsel BC vertoont een maximum- of een minimumdrukpunt.

Wij nemen eerst het sub I genoemde geval, waarbij wij, om de gedachten te bepalen, aannemen dat de druk van C uit naar B afneemt. Dit heeft ten gevolge dat elk heterogeen veld $L—G$ bij elke temperatuur en druk de zijde BC slechts één keer snijdt (fig. 1) en dat dit veld bij P-verlaging met zijn vloeistoflijn voorop langs BC van C naar B schuift. Het is daarbij natuurlijk onverschillig, waar ergens het gasveld en het veld $L—G$ ontstaan, mits dit niet in een punt der zijde BC (behalve in C zelf) gebeurt.

Verlaagt men den druk, dan komt er een druk P_M, waarbij de vloeistofkurve van het veld LG en de verzadigingskurve van F voor het eerst een gemeenschappelijk punt krijgen; wij zullen dit punt M noemen. P_M is dus de hoogste druk, waarbij het stelsel $F + L + G$ optreedt.

Ligt M binnen den driehoek, dan is, zooals vroeger afgeleid, M een raakpunt der beide kurven en liggen F, M en het bijbehoorende damppunt M_1 op een rechte lijn. Het punt M is dan een maximumdrukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk.

Ligt M op de zijde BC van den driehoek, b.v. in het punt p van fig. 1, dan liggen de punten F, p en het bijbehoorende damppunt op de zijde BC dus ook op eene rechte lijn; de beide kurven raken elkaar echter in het algemeen dan niet. Denkt men zich in fig. 1 de vloeistofkurve door p geteekend, dan zullen beide kurven elkaar in p slechts bij uitzondering raken. De druk P_p is dan wel de hoogste druk, waarbij het stelsel $F + L + G$ optreedt, maar het punt p is

geen maximum-drukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk. (Wij komen later hierop terug).

Bij verdere drukverlaging vormen zich nu één of meer snijpunten, dus ook één of meer driephasendriehoeken; men kan de verschillende diagrammen gemakkelijk op dezelfde wijze als in mededeeling I afleiden.

Bij verdere drukverlaging bereikt men een druk P_m, waarbij de beschouwde kurven voor het laatst een gemeenschappelijk punt hebben; wij noemen dit punt m. P_m is dus de laagste druk, waarbij het stelsel $F + L + G$ nog bestaan kan en de punten F, m en het bijbehoorende damppunt m_1 liggen weer op eene rechte lijn. Ligt m binnen den driehoek, dan is het weer een raakpunt en tevens een minimumdrukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk. Ligt m echter op de zijde BC van den driehoek (men denke zich in fig. 1 de vloeistofkurve van het veld LG door het punt q) dan raken beide kurven elkaar in q niet en is q geen minimumdrukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk. Wel is P_q natuurlijk de laagste druk, waarbij het stelsel $F + L + G$ nog kan optreden.

Wij zullen thans eenige verzadigingskurven onder eigen dampdruk afleiden.

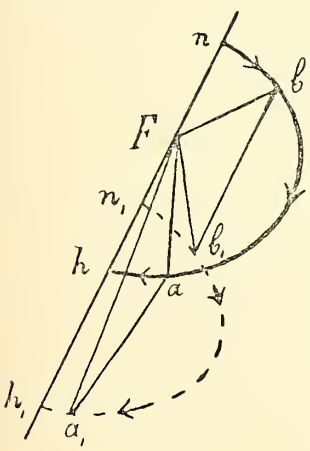


Fig. 2.

$T < T_K$. Wij kiezen eerst eene temperatuur T lager dan het maximumsublimatiepunt T_K van de binaire stof F. Op overeenkomstige wijze als wij voor het algemeene geval fig. 11 (I) hebben afgeleid, vinden wij thans een diagram, zooals in fig. 2 geteekend. In deze figuur is echter slechts een deel van den komponentendriehoek ABC geteekend; de lijn h_1Fn is een deel van de zijde BC. Kurve $habn$ is de verzadigingskurve onder eigen dampdruk, $h_1a_1b_1n_1$ de bijbehoorende dampkurve; wij zullen beide kurven ook hier circumphasig noemen.

Bij de afleiding van dit diagram is aangenomen dat op deze kurven noch een maximum- noch een minimumdrukpunt optreedt; de druk neemt van n naar h toe, zonder echter in n een minimum en in h een maximum te zijn. Uit de afleiding volgt ook dat de zijden vast—vloeistof en vast—gas der driephasendriehoeken ten opzichte van elkaar eene ligging moeten hebben als in de driehoeken Faa_1 en Fbb_1 geteekend.

Wij hebben vroeger (mededeeling V en VI) voor de beweging der

zijden van een driephasendriehoek bij drukverandering verschillende regels afgeleid. Is eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk en hare bijbehoorende dampkurve betrekkelijk ver van het punt F verwijderd, dan gebeurt de dampvorming uit $F + L$ onder volumetoe- en de vloeistofvorming uit $F + G$ onder volumeafname. De driephasendriehoek draait bij drukverhooging dan zoo, dat de konjugatielijn vast—damp voorop gaat; bij drukverlaging draait hij in tegengestelde richting. Laat men in fig. 2 driehoek Faa_1 of Fbb_1 naar hoogere of lagere drukken draaien, dan ziet men dat deze bewegingen met de vorige regels in overeenstemming zijn.

Men kan zich op kurve *habn* ook een maximum-drukpunt M en op kurve $h_1a_1b_1n_1$ het bijbehoorende punt M_1 denken; de punten F, M en M_1 liggen dan op eene rechte lijn. De druk neemt dan van h en n uit naar M toe. Driehoek Faa_1 moet dan ook eene andere ligging hebben als in fig. 2 geteekend; de lijn Fa moet nl. dichter bij de zijde Fh_1 liggen dan de lijn Fa_1. Neemt men dus twee driephasendriehoeken, aan verschillende zijden der lijn FMM_1 gelegen, dan keeren deze hunne zijden vast—gas naar elkaar toe. Men ziet dat dit ook met onze vroegere beschouwingen in overeenstemming is.

Men kan zich op kurve *habn* ook een minimumdrukpunt m en op kurve $h_1a_1b_1n_1$ het bijbehoorende punt m_1 denken. Het is dan driehoek Fbb_1 die eene andere ligging moet hebben; de lijn Fb_1 moet dan dichter bij de zijde Fn liggen dan de lijn Fb.

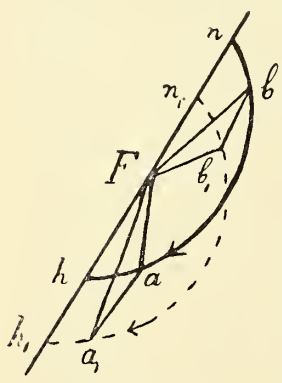


Fig. 3.

$T_K < T < T_F$. Wij nemen thans eene temperatuur T hooger dan het maximumsublimatiepunt T_K, maar lager dan het minimumsmeltpunt T_F van de stof F. Op overeenkomstige wijze als wij voor het algemeene geval fig. 7 (I) hebben afgeleid, vinden wij thans een diagram als fig. 3. Kurve *habn* is circum-, kurve $h_1a_1b_1n_1$ exphasig. Verder is weer aangenomen dat op deze kurven noch maximum- noch minimumdrukpunt optreedt. Daar de punten a en a_1 betrekkelijk ver van het punt F verwijderd zijn, geldt voor de beweging van driehoek Faa_1 bij drukverandering weer de boven aangehaalde regel; men ziet dat zijn draaiing met dien regel in overeenstemming is.

Anders is het echter met driehoek Fbb_1, wiens punten b en b_1 men zich dicht bij n en n_1 denke. Beschouwen wij eerst het evenwicht $F +$ vloeistof $n +$ damp n_1 van het binaire stelsel BC. Daar

wij in dit stelsel eene temperatuur tusschen T_K en T_F hebben, zoo grijpt tusschen de drie phasen de reactie : $F \rightleftarrows$ vloeist. n + damp n_1 van links naar rechts onder volumetoename plaats. Wij vergelijken nu het ternaire evenwicht F + vloeistof b + damp b_1 waarin b en b_1 slechts weinig van n en n_1 verschillen, met het vorige stelsel. Men ziet dan dat zoowel de dampvorming uit F + vloeistof b als ook de vloeistofvorming uit F + damp b_1 onder volumetoename plaats vindt. Volgens den in mededeeling VI afgeleiden regel moeten de zijden vast—vloeistof en vast—damp van den driephasendriehoek bij P-verhooging dan tot elkaar naderen en bij P-verlaging zich van elkaar verwijderen. Men ziet dat de beweging van Fbb_1 in fig. 3 met dezen regel in overeenstemming is.

Het optreden van een maximum- of minimum-drukpunt kan de lezer gemakkelijk onderzoeken.

$T_F < T$. Wij nemen thans eene temperatuur T een weinig hooger dan het minimumsmeltpunt T_F van de stof F. Wij moeten dan twee gevallen onderscheiden naarmate de stof bij smelten uitzet of inkrimpt. Wij nemen alleen het eerste geval. Op overeenkomstige wijze, als voor het algemeene geval fig. 12 (I) is afgeleid, vinden wij thans een diagram als fig. 4, waarin beide kurven exphasig zijn.

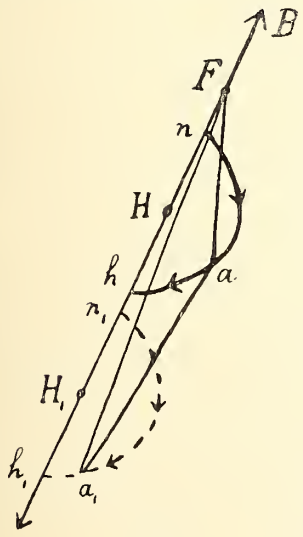


Fig. 4.

Verder is weer aangenomen dat op deze kurven noch maximum- noch minimum-drukpunt optreedt. Uit de afleiding van het diagram volgt dat Fa_1 van den driephasen-driehoek Faa_1 steeds tusschen Fa en Fh_1 ligt. Bevinden de punten a en a_1 zich in de nabijheid van n en n_1 dan draait, zooals uit de figuur is te zien, Faa_1 bij drukverhooging zoo, dat de lijn Fa vooropgaat. Bevinden a en a_1 zich echter in de nabijheid van h en h_1 dan draait Faa_1 bij drukverhooging zoo, dat Fa_1 vooropgaat. Deze draaiing is in overeenstemming met de in mededeeling VI afgeleide regels. Beschouwen wij eerst het evenwicht $F + L_n + G_{n_1}$ van het binaire stelsel BC. Hierin grijpt de reactie $L_n \rightleftarrows F + G_{n_1}$ van links naar rechts onder volume-afname plaats. Nemen wij thans het stelsel $F + L_a + G_{a_1}$ waarvan de punten a en a_1 in de onmiddellijke nabijheid van n en n_1 liggen. Bij de dampvorming uit $F + L_a$ zal dan het volume af-, bij de vloeistofvorming uit $F + G_{a_1}$ het volume toenemen.

Volgens den in mededeeling VI afgeleiden regel moet Faa_1 bij

drukverhooging dan zoo draaien, dat de lijn Fa vooropgaat. Dit is met fig. 4 in overeenstemming.

Op dezelfde wijze leidt men af dat driehoek Faa_1, als a en a_1 in de nabijheid van h en h_1 liggen, bij drukverhooging zoo moet draaien, dat de lijn Fa_1 vooropgaat.

Er kunnen echter ook kurven van geheel anderen vorm n.l. gesloten kurven optreden; deze liggen dus geheel binnen den driehoek en zijn exphasig. Men denke zich b.v. in fig. 12 (I) den komponentendriehoek zoo geteekend, dat het punt F op de zijde BC ligt en de beide kurven binnen den driehoek vallen. Beide kurven vertoonen dan een maximum- en een minimumdrukpunt. Terwijl een binaire stof in het algemeen, behalve met een reeks ternaire, ook nog met twee binaire oplossingen in evenwicht kan zijn, is dit in het bovengenoemde geval dus niet meer zoo; zij kan nu slechts alleen met ternaire oplossingen in evenwicht zijn.

Teekent men de verzadigingskurven onder eigen dampdruk en hunne bijbehoorende dampkurven voor verschillende temperaturen, dan kan men twee hoofdtypen onderscheiden; deze zijn in fig. 5 en 6 voorgesteld. In beide figuren zijn echter de dampkurven weggelaten. Bij temperaturen beneden het minimumsmeltpunt T_F zijn de verzadigingskurven onder eigen dampdruk circumphasig; bij T_F gaat de kurve door F en boven T_F zijn zij exphasig. In fig. 5 verdwijnen zij in een punt H op de zijde, in fig. 6 in een punt R binnen den driehoek.

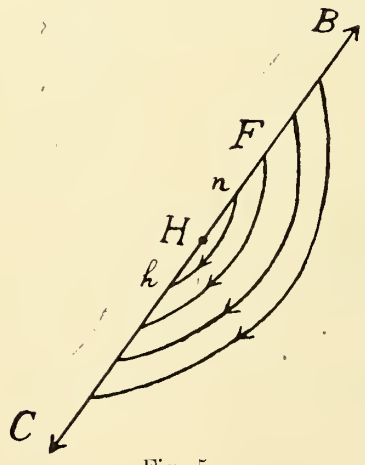


Fig. 5.

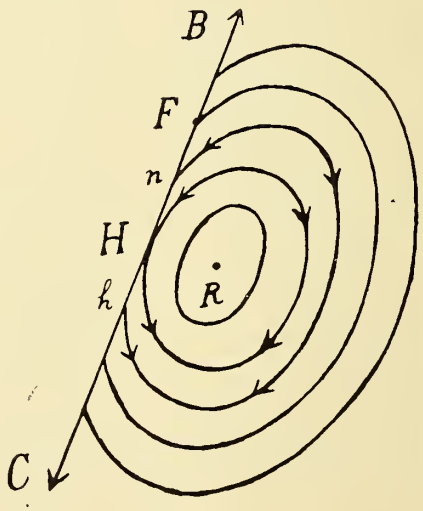


Fig. 6.

Beschouwen wij eerst fig. 5. De pijlen geven de richting aan, waarin de druk toeneemt; er is dus aangenomen dat op deze kurven

noch maximum- noch minimumdrukpunt optreedt. Is dit echter wel het geval, dan vormen deze punten de vroeger besproken grenskurve, die men gemakkelijk in de figuur kan teekenen.

De verzadigingskurven verdwijnen bij T_H in het punt H; de bijbehoorende dampkurven verdwijnen tegelijk in het niet geteekende punt H_1. Men ziet uit fig. 5 dat T_H de hoogste temperatuur is, waarbij in het binaire stelsel BC nog het evenwicht $F + L + G$ kan bestaan. T_H is in dit geval tevens de hoogste temperatuur, waarbij in het ternaire stelsel nog het evenwicht $F + L + G$ kan optreden.

In fig. 6 verdwijnt de verzadigingskurve der temperatuur T_H niet in het punt H; zij vormt eene gesloten kurve, die de zijde van den driehoek in punt H raakt. Bij verdere T-verhooging komt zij geheel binnen den driehoek en verdwijnt in een punt R. Het is duidelijk dat deze gesloten kurven, en ook de in de nabijheid liggende niet gesloten kurven, een maximum- en minimumdrukpunt vertoonen. Er bestaat in dit geval dus eene door het punt R gaande grenskurve. De kurven, op grooteren afstand gelegen, behoeven dit maximum- en minimumdrukpunt niet meer te vertoonen.

Men denke zich nl. dat deze punten, bij de uitbreiding der kurven, steeds dichter tot de zijde BC naderen en ten slotte hiermede samenvallen; het maximumdrukpunt verdwijnt dan ergens tusschen H en C, het minimumdrukpunt tusschen H en B op zijde BC. De grenskurve eindigt dan in deze beide punten.

Ook ziet men uit de figuur, dat de hoogste temperatuur (T_R), waarbij in het ternaire stelsel nog het evenwicht $F + L + G$ kan optreden, hooger is dan T_H.

In fig. 5 en 6 zijn de kurven van verschillende temperaturen alle in een zelfde vlak geteekend. Denkt men zich echter loodrecht op dit vlak eene temperatuur-as en de kurven, naar gelang hunne temperatuur, in de ruimte geteekend, dan ontstaat het verzadigingsvlak van F onder eigen dampdruk. Op overeenkomstige wijze ontstaat het bijbehoorende dampvlak.

In de bij fig. 5 behoorende vlakken liggen de hoogste punten (H en H_1) op het zijvlak BCT; in de bij fig. 6 behoorende vlakken liggen de hoogste punten (R en R_1) binnen het prisma en niet op het zijvlak BCT.

Leidt men de kookpuntskurven voor verschillende drukken af, dan vindt men weer de fig. 2, 3 en 4 en de hieruit afgeleide fig. 5 en 6 terug. Men moet de pijlen dan echter in tegenoverge-

stelde richting teekenen, zoodat in de fig. 2, 3 en 4 T_h de laagste en T_n de hoogste temperatuur is, waarbij het evenwicht $F+L+G$ optreedt.

Wij moeten thans nog de gevallen II en III beschouwen, nl. dat de dampdrukkurve van het binaire stelsel BC een maximum- of minimumdrukpunt vertoont. Na de vroegere algemeene beschouwingen over het optreden van ternaire maximum- en minimumdrukpunten, kan dit hier wel achterwege blijven.

Wij zullen thans enkele punten nader beschouwen. Als F eene binaire verbinding is van de samenstelling $0, \beta, 1-\beta$ (dus $\alpha = 0$) dan geldt voor hare verzadigingskurve bij konstante T en P:

$$[xr + (y-\beta)s]\,dx + [xs + (y-\beta)t]\,dy = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Voor de vloeistofkurve van het veld LG geldt:

$$[(x_1-x)r + (y_1-y)s]\,dx + [(x_1-x)s + (y_1-y)t]\,dy = 0 \quad . \quad . \quad (2)$$

Wij denken ons nu in fig. 1 de vloeistofkurve van het veld LG door het punt p of q geteekend; wij beschouwen nu $\frac{dy}{dx}$ in dit punt p of q voor beide kurven. Daar in dit punt $x=0$ en $Lim.\, xr = RT$, zoo volgt voor de verzadigingskurve:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{RT + (y-\beta)s}{(y-\beta)t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en voor de vloeistofkurve van het veld LG:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{\left(\frac{x_1}{x}-1\right)RT + (y_1-y)s}{(y_1-y)t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Uit (3) en (4) volgt dat de raaklijnen aan beide kurven in het punt p in het algemeen een verschillenden stand hebben, zoodat beide kurven elkaar niet raken. Is (3) toevalligerwijze gelijk (4) dan raken beide kurven elkaar in p of q. Dit zal het geval zijn als:

$$y_1-y = \left(\frac{x_1}{x}-1\right)(y-\beta) \quad \text{of} \quad \frac{x_1}{x} = \frac{y_1-\beta}{y-\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Wij zullen laten zien dat in dit geval hun raakpunt p of q dan ook een maximum- of minimum-drukpunt eener verzadigingskurve onder eigen dampdruk of eener kookpuntskurve is.

Om de verzadigingskurve onder eigen dampdruk te vinden, stellen wij in (8) en (9) (II) $\alpha = 0$. Wij krijgen:

$$[xr + (y-\beta)s]\,dx + [xs + (y-\beta)t]\,dy = A\,dP \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$[(x_1-x)r + (y_1-y)s]\,dx + [(x_1-x)s + (y_1-y)t]\,dy = C\,dP \quad . \quad (7)$$

In het eindpunt dezer kurve op de zijde BC (dus in de punten h en n van fig. 2, 3 en 4) is $x = 0$. Wij vinden uit (6) en (7):

$$\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{y_1 - y - (y-\beta)\left(\frac{x_1}{x} - 1\right)}{(y_1-\beta)V + (y-y_1)v + (\beta-y)V_1} \quad . \quad . \quad (8)$$

Om de kookpuntskurve te vinden moeten wij in (6) en (7) AdP door $-BdT$ en CdP door $-DdT$ vervangen. Wij vinden dan:

$$\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{y_1 - y - (y-\beta)\left(\frac{x_1}{x} - 1\right)}{(y_1-\beta)H + (y-y_1)\eta + (\beta-y)H_1} \quad . \quad (9)$$

Uit (8) volgt, dat in een eindpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk op een der zijden (punt h en n van fig. 2, 3 en 4) $\frac{dP}{dx}$ een bepaalde, van nul verschillende, waarde heeft, zoodat de druk in het eindpunt noch maximum noch minimum is. Hetzelfde volgt uit (9) voor de temperatuur in het eindpunt eener kookpuntskurve.

In het binaire stelsel BC is de betrekking tusschen een P- en T-verandering in het evenwicht $F + L + G$ gegeven door:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x=0} = \frac{(y_1-\beta)H + (y-y_1)\eta + (\beta-y)H_1}{(y_1-\beta)V + (y-y_1)v + (\beta-y)V_1} \quad . \quad . \quad (10)$$

Uit (8), (9) en (10) volgt nu:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} : \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x=0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Om de beteekenis hiervan in te zien, denken wij ons eene graphische P,T-voorstelling van het binaire evenwicht $F + L + G$. Wij zullen dat gedeelte der P,T-kurve, waarop de druk bij T-verhooging toeneemt, den opstijgenden tak, het gedeelte, waarop de druk bij T-verhooging afneemt, den dalenden tak noemen. In den opstijgenden tak is $\frac{dP}{dT}$ positief, in den dalenden tak negatief; uit (11) volgt dan dat $\frac{dP}{dx}$ en $\frac{dT}{dx}$ in den opstijgenden tak het tegenovergestelde teeken en in den dalenden tak hetzelfde teeken hebben. Wij vinden dus:

Bevindt het binaire evenwicht $F + L + G$ zich in een opstijgenden tak van zijn P,T-kurve, dan heeft toevoeging van een derde stof op den druk (bij constante temperatuur) en op de temperatuur (bij constanten druk) tegengestelden invloed. Verhoogt toevoeging van een derde stof b.v. den druk (bij constante T) dan zal zij het kookpunt (bij constanten druk) verlagen.

Bevindt het binaire evenwicht $F + L + G$ zich in een dalenden

tak van zijn P,T-kurve, dan heeft toevoeging van een derde stof op den druk (bij constante T) en op de temperatuur (bij constante P) denzelfden invloed. Verhoogt toevoeging van een derde stof b.v. den druk (bij constante T) dan zal zij eveneens het kookpunt (bij constante P) verhoogen.

Deze regels gelden ook als F in plaats van eene verbinding een der komponenten, b.v. B of C is.

Wij zullen thans nog onderzoeken, wanneer de druk (bij constante T) van het binaire evenwicht $F + L + G$ door toevoeging van een derde stof verhoogd of verlaagd wordt. Men kan dit ook zoo uitdrukken: wanneer neemt de druk langs eene verzadigings-kurve onder eigen dampdruk van af een harer eindpunten (h en n in fig. 2, 3 en 4) toe of af.

Wij nemen daartoe formule (8), die de betrekking tusschen de drukverandering dP en de hoeveelheid dx van de nieuwe stof aangeeft.

Tusschen de 3 phasen van het binaire evenwicht $F + L + G$ kan steeds eene reactie plaats grijpen. Wij laten de reactie zóó verloopen, dat 1 hoeveelheid damp optreedt. De optredende volumeverandering noemen wij ΔV. De noemer van (8) wordt dan $(\beta - y)\Delta V$, zoodat wij kunnen schrijven:

$$\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{1}{\Delta V} \cdot \left(\frac{x_1}{x} - \frac{\beta - y_1}{\beta - y}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Wij nemen nu het ternaire evenwicht $F + L + G$, waarin L en G nog slechts weinig van de derde stof bevatten. De lijn vast-vloeistof (Fa of Fb in fig. 2—4) snijdt dan de X-as (zijde CA van den komponentendriehoek) in een punt op den afstand S van C. De lijn vast-gas (Fa_1 of Fb_1 fig. 2—4) snijdt deze X-as in een punt op den afstand S_1 van C. Wij nemen S en S_1 positief als de snijpunten rechts, negatief als zij links van C liggen. S en S_1 zijn bepaald door:

$$S = \frac{\beta x}{\beta - y} \qquad S_1 = \frac{\beta x_1}{\beta - y_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Substitueert men dan $\beta - y$ en $\beta - y_1$ uit (13) in (12) dan vindt men:

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{1}{\Delta V} \cdot \frac{x_1}{x}\left(1 - \frac{S}{S_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Uit deze betrekking volgt dat het teeken der drukverandering afhangt van het teeken van ΔV. Nu is ΔV voor het binaire evenwicht $F + L + G$ bijna altijd positief en slechts tusschen de punten F en H (fig. 5 en 6) negatief. Verder volgt dat het teeken der drukverandering niet bepaald wordt door de verhouding $x_1 : x$ (de ver-

deeling van de derde stof tusschen gas en vloeistof), maar wel door de verhouding $S : S_1$; dit is door de verhouding der stukken, die de lijnen Fa en Fa_1 of Fb en Fb_1 (fig. 2—4) van de X-as afsnijden. Men kan S en S_1 ook als de perspectievische projecties van x en x_1 van uit het punt F op de X-as beschouwen. Wij zullen S daarom de perspectievische concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof en S_1 die van de nieuwe stof in den damp noemen. Deze perspectievische concentraties kunnen zoowel positief als negatief zijn.

Men kan voor de toevoeging van een nieuwe stof uit (14) nu gemakkelijk afleiden:

1°. De dampvorming in het binaire stelsel $F + L + G$ vindt plaats onder volumetoename. ($\Delta V > 0$).

Heeft de nieuwe stof in vloeistof en damp perspectievische concentraties van tegengesteld teeken, dan neemt de druk toe.

Heeft de nieuwe stof in vloeistof en damp perspectievische concentraties van hetzelfde teeken, dan neemt de druk toe, als de perspectievische concentratie (afgezien van het teeken) van de nieuwe stof in den damp grooter is dan in de vloeistof; de druk neemt af als het omgekeerde het geval is.

2°. De dampvorming in het binaire stelsel $F + L + G$ vindt plaats onder volumeafname. ($\Delta V < 0$).

De drukveranderingen grijpen in tegenovergestelde richting plaats als sub. 1°. Men bedenke hierbij dat $\Delta V < 0$ alleen voorkomt tusschen T_F en T_H dus tusschen het minimumsmeltpunt van F en het maximumtemperatuurpunt van het binaire stelsel $F + L + G$.

Neemt men een driephasendriehoek FLG in de nabijheid der zijde BC dan is zijn hoek F of een weinig grooter dan 0° (Faa_1 en Fbb_1 in fig. 2) of een weinig kleiner dan 180°. (Fbb_1 in fig. 3). Wij zullen den driephasendriehoek in het eerste geval scherp-, in het tweede stomphoekig noemen. Men kan de vorige regels nu ook op de volgende wijze uitdrukken.

1°. De dampvorming in het binaire stelsel $F + L + G$ vindt plaats onder volumetoename ($\Delta V > 0$).

Een stomphoekige driephasendriehoek beweegt bij drukverhooging zijn beide zijden vast-vloeistof en vast-gas naar elkaar toe en bij drukverlaging van elkaar af.

Een scherphoekige driephasendriehoek beweegt zich bij drukverhooging met de zijde vast-gas, bij drukverlaging met de zijde vast-vloeistof voorop.

2°. De dampvorming in het binaire stelsel $F + L + G$ vindt plaats onder volumeafname. ($\Delta V < 0$).

De driehoeken bewegen zich in tegenovergestelde richting als sub 1°.

Men ziet dat de ligging der driephasendriehoeken in de fig. 2—4 met deze regels in overeenstemming zijn.

Op overeenkomstige wijze als wij (8) in (14) hebben omgezet kunnen wij uit (9) afleiden:

$$\frac{1}{RT^2}\cdot\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{1}{\Delta W}\cdot\frac{x_1}{x}\left(1-\frac{S}{S_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

ΔW stelt hier de warmte voor, die noodig is om 1 hoeveelheid damp te vormen. Men kan hieruit dezelfde regels als boven afleiden; men moet dan echter drukverhooging door T-verlaging en drukverlaging door T-verhooging vervangen.

De hierboven afgeleide regels voor de beweging der driephasendriehoeken bij druk- en bij temperatuurverandering hadden wij ook kunnen afleiden uit de regels in mededeeling V en VI gevonden.

Als bijzonder geval van het boven besprokene, kunnen wij ons de vraag stellen: welken invloed heeft een derde stof op het binaire evenwicht $F + L + G$ als dit zich in het maximumsublimatie- of in het minimumsmeltpunt van de stof F bevindt.

In het maximumsublimatiepunt heeft de binaire damp dezelfde samenstelling als de stof F_1; dus $y_1 = \beta$. De dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk gaat dus door punt F. (In dit overgangsgeval tusschen de fig. 2 en 3 valt n_1 dus met F samen). Stelt men in (8) en (9) $y_1 = \beta$ dan vindt men:

$$\frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{1}{V_1 - v}\cdot\frac{x_1}{x} \text{ en } \frac{1}{RT^2}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{1}{\Delta W}\cdot\frac{x_1}{x}. \quad (16)$$

Hierin is $V_1 - v$ de volumetoename bij het sublimeeren, ΔW de sublimatiewarmte van de stof F. Beide zijn dus positief. Uit (16) volgt nu:

bevindt het evenwicht $F + L + G$ zich in het maximumsublimatiepunt van de stof F dan zal toevoeging van een derde stof den druk (bij constante T) verhoogen en de temperatuur (bij constante P) verlagen.

In het minimumsmeltpunt heeft de binaire vloeistof dezelfde samenstelling als de stof F; dus $y = \beta$. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk gaat dus door punt F. (In dit overgangsgeval tusschen fig. 3 en 4 valt n dus met F samen). Stelt men in (8) en (9) $y = \beta$ dan volgt:

$$\frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{1}{V - v} \text{ en } \frac{1}{RT^2}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{1}{\Delta W}. \quad . \quad (17)$$

Hierin is $V - v$ de volumetoename bij het smelten, ΔW de smeltwarmte van de stof F. $V - v$ kan zoowel positief als negatief zijn, ΔW is steeds positief. Uit (17) volgt nu:

bevindt het evenwicht $F + L + G$ zich in het minimumsmeltpunt van de stof F, dan zal toevoeging van een derde stof den druk (bij constante T) verhoogen, als de stof onder volumetoename smelt ($V > v$) en verlagen als de stof onder volumeafname ($V < v$) smelt. De temperatuur (bij constante P) wordt verlaagd.

Men kan bovenstaande ook op de volgende wijze uitdrukken:

van F uit neemt langs de door F gaande dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk de druk toe en langs de door F gaande dampkookpuntskurve de temperatuur af.

van F uit neemt langs de door F gaande verzadigingskurve onder eigen dampdruk de druk toe, als F onder volumetoename en af, als F onder volumeafname smelt. Langs de door F gaande kookpuntskurve neemt van F uit de druk af.

Wij zouden ook nog kunnen onderzoeken welken invloed een derde stof op het binaire evenwicht $F + L + G$ heeft, als dit zich in het maximumtemperatuurpunt (punt H in fig. 5 en 6) of in het maximumdrukpunt van zijne P,T-kurve bevindt. Wij komen later hierop terug.

(*Wordt vervolgd*).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt aan: *Onderzoekingen verricht met ondersteuning van het* VAN DER WAALS-*fonds* N°. 5. Prof. PH. KOHNSTAMM *en* K. W. WALSTRA. *Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks* 3000 *Atm.*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

Gelijk bekend is, bestaat het materiaal ter toetsing van de theorie der toestandsvergelijking bij zeer hooge drukken bijna uitsluitend uit hetgeen in AMAGAT's beroemde verhandelingen is neergelegd. Om verschillende redenen schijnt het gewenscht uitbreiding van dat materiaal te verkrijgen. Afgezien nog van de wenschelijkheid het gedrag van andere gassen dan de door AMAGAT onderzochte te leeren kennen — wij denken in de eerste plaats daarbij aan de eenatomige gassen — geeft AMAGAT's arbeid zelf tot verschillende vragen aan-

leiding, wier beantwoording alleen door nieuwe experimenten is te verkrijgen.

Vooreerst geeft AMAGAT gelijk bekend is, niet de direkte resultaten zijner waarnemingen, maar hij publiceert slechts de resultaten eener grafische interpolatie tusschen die waarnemingen. De vraag rijst, hoe groot de afwijkingen zijn tusschen de geïnterpoleerde en de werkelijke waarnemingen, en of niet een andere wijze van interpolatie mogelijk ware geweest. Ook de waarschijnlijke experimenteele fout van AMAGAT's waarnemingen laat zich niet uit zijn proeven opmaken. En ten slotte is het gebleken, dat er afwijkingen bestaan tusschen sommige van AMAGAT's uitkomsten onderling, zoowel als tusschen AMAGAT's waarnemingen van waterstof bij hooge drukkingen eenerzijds, en de zeer nauwkeurige waarnemingen van SCHALKWIJK voor lage drukken anderzijds.[1])

Om al deze redenen scheen het gewenscht een instrumentarium samen te stellen, waarmede gasisothermen gemeten zouden kunnen worden tot de hoogst bereikbare drukken toe. En daar zulk een instrumentarium uit den aard der zaak niet uit de gewone middelen van een laboratorium kon verkregen worden, besloot het bestuur van het VAN DER WAALS-fonds reeds in 1904 voor dit doel gelden beschikbaar te stellen. Het is dan ook te danken aan den krachtigen steun, gedurende al deze jaren door het VAN DER WAALS-fonds geboden, dat wij thans in staat zijn de eerste resultaten mede te deelen. Een woord van hartelijken dank aan het bestuur van het VAN DER WAALS-fonds en voorts aan allen, die het fonds in stand hielpen houden, is hier dus zeker op zijn plaats.

Het spreekt vanzelf, dat wij in de navolgende bladzijden niet al de ondervonden moeilijkheden zullen schetsen, en de wijze waarop ze ten slotte overwonnen werden. Wij zullen ons bepalen tot een beschrijving van de inrichting in haar tegenwoordigen vorm en slechts met een enkel woord hier en daar vermelden welke overwegingen tot dien definitieven vorm aanleiding hebben gegeven. Achtereenvolgens bespreken wij de meting van den druk, het volume en de temperatuur.

A. *De drukmeting.*

De meting van den druk in absolute maat geschiedt door middel van een drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG. In principe bestaat

[1]) BRINKMAN. Dissertatie, Amsterdam p. 34.
SCHALKWIJK. Dissertatie Leiden 1908 p. 120 vlg.
KEESOM. Dissertatie, Amsterdam 1904 p. 57.

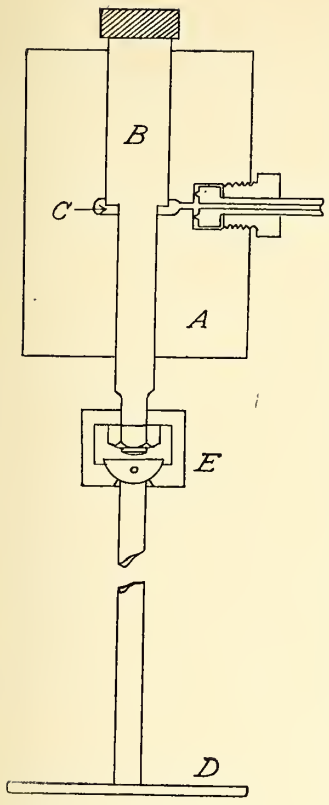


Fig. 1.

dit toestel uit een stalen stuk, A (fig. 1) met cylindervormige doorboring, die omstreeks ter halve hoogte in een wijdere cylindervormige doorboring overgaat. In deze doorboring past een differentiaalzuiger B, die in de beide cylinders met de uiterste zorg is ingeslepen. Door een zijkanaal kan de holte in verband gebracht worden met de ruimte, waar de druk moet worden gemeten. Dit zijkanaal en de ruimte onder den zuiger worden gevuld met een smeerolie. De beide openingen in het stalen stuk A en de beide doorsneden van den cylinder B worden met behulp van met de uiterste zorgvuldigheid bewerkte en uitgemeten mallen zoo geslepen, dat het verschil tusschen de grootere en kleinere doorsnede een bepaalde grootte, bijv. juist 1 cM² verkrijgt. Stellen wij ons nu voor dat in de ruimte C een druk, bijv. van 800 K.G. per cM² heerscht, en dat er geen wrijving aanwezig was, dan zou dus de zuiger B met een kracht van 800 K.G. naar boven worden gedreven. Leggen wij nu op de plaat D, die door middel van het half-kogelgewicht E met B verbonden is, zooveel gewichten, dat deze met B, D, E en de verbindingsstang samen juist 800 K.G. wegen, dan verkeert de geheele toestel juist in evenwicht. Bedraagt het totaalgewicht 801 K.G. — wij onderstellen nog steeds afwezigheid van wrijving —, dan daalt de zuiger zoolang totdat de vloeistof in C en de daarmede in verbinding staande ruimte zoodanig gecomprimeerd is, dat er een druk van 801 K.G. per cM² heerscht. Bedraagt het totaalgewicht 799 K.G. dan rijst de zuiger, totdat de druk in C tot 799 K.G. per cM² is gedaald. Nu zal echter door de sterke wrijving van den zeer nauw ingeslepen zuiger in den cylinder van deze bewegingen niets te bespeuren vallen. Inderdaad kan men gemakkelijk de plaat D met 10 of 20 K.G. te zwaar of te licht belasten zonder dat eenige beweging op een manometer, die met C is verbonden, wordt bemerkt. Brengt men nu echter den zuiger B met de plaat D en al de daarop liggende gewichten in rotatie om hun as, dan blijkt dat die rotatie praktisch alle wrijving heeft opgeheven. Het zal uit de beschrijving onzer proeven blijken, dat de overblijvende wrijving bij lage drukkingen verre beneden 10 gr. moet liggen, en dat zij

bij drukkingen van 2500 K.G. zeker geen 50 gr. kan bedragen.

Een verklaring van deze hoogst merkwaardige eigenschap kunnen wij niet geven, al is het natuurlijk duidelijk dat het feit, dat C met smeerolie gevuld is en dat deze olie zich tusschen zuiger en cylinderwand indringt, daarbij een groote rol speelt. Het is bekend, dat ook in den manometer van Amagat partij getrokken wordt van de groote vermindering der wrijving, wanneer de zuiger zich ten opzichte van den cylinderwand beweegt. Maar bij Amagat's manometer [1]) moet men met de hand den zuiger heen en weer bewegen, ook gedurende de meting. Door de wijze van construeeren der drukbalans van Schäffer en Budenberg wordt dit vermeden, doordat met den zuiger B de geheele massa der gewichten, bij het groote model tot 1250 Kg., bij het kleine tot 250 Kg., meeroteert. Nadat deze gewichten eenmaal met de hand of op andere wijze in rotatie zijn gebracht, kan men nu den toestel geheel aan zichzelf overlaten. De kinetische energie der rotatie is zoo groot, dat de toestel gedurende geruimen tijd aan 't draaien blijft, in elk geval lang genoeg om een drukmeting te verrichten. Eerst ten gevolge van deze omstandigheid is het mogelijk volledig partij te trekken van de opheffing der wrijving ten gevolge der rotatie, want het blijkt dat elke, ook de lichtste, aanraking van den toestel vermeerdering of vermindering van den druk in C ten gevolge heeft, daar het niet mogelijk is daarbij geen kracht in verticalen zin op den zuiger B uit te oefenen. Is de ruimte C met een gevoeligen manoscoop verbonden (en als zoodanig diende bij onze proeven de volumemeter zelf) dan verraadt zich elke aanraking van den zuiger, ook de geringste, dadelijk door een uitslag van den manoscoop. Metingen mogen dus alleen geschieden als de toestel zich in rotatie bevindt en geheel aan zichzelf is overgelaten.

Een tweede omstandigheid, waardoor naar onze meening de drukbalans van Schäffer en Budenberg als een verbetering mag beschouwd worden ten opzichte van den manometer van Amagat, ligt hierin, dat de differentiaalzuiger zoowel als de cylinder uit één stuk bestaan, en dus op de draaibank in hun geheel afgewerkt kunnen worden. Gelijk bekend is, maakt de manometer van Amagat gebruik van twee zuigers van verschillende doorsnede, die met elkander verbonden zijn. In het vat, waar de groote te meten druk heerscht, bevindt zich, nauwkeurig ingeslepen, een kleine zuiger en de kracht waarmede deze uitgedreven wordt, wordt overgebracht op een grooten

[1]) Deze manometer wordt gewoonlijk naar Desgoffe genoemd; het eerste idee is echter volgens Amagat van Gally—Cazalat. En de groote verbetering, waardoor het instrument eerst voor werkelijk nauwkeurige metingen bruikbaar wordt, het vrij bewegelijk maken van de zuigers, is eerst van Amagat afkomstig.

zuiger, die zich in een tweede vat kan bewegen; de druk in dit laatste vat wordt dan door kwik gemeten. Bij deze constructie is het echter niet geheel te voorkomen, dat de assen der beide zuigers niet volkomen in elkaars verlengde vallen, waardoor wringingen en wrijvingen moeten ontstaan. Om deze te ontgaan mogen dan natuurlijk de zuigers niet zoo nauwkeurig ingeslepen zijn als anders mogelijk ware. Gelijk bekend is, gebruikt AMAGAT in zijn manometer als overdrachtvloeistof dan ook melasse, daar anders de overdrachtvloeistof te snel zou uitvloeien, terwijl in de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG met een dunne smeerolie kan worden volstaan.

Daarentegen deelt de drukbalans van SCHÄFFER en BUDENBERG, met AMAGAT's manometer een moeilijkheid, waarop voor zoover mij bekend is, het eerst WAGNER [1]) bij zijn onderzoek van een AMAGAT-manometer heeft gewezen. AMAGAT zelf nam als functioneerende doorsnede van den zuiger, d.w.z. als doorsnede, waarop de druk naar buiten werkt, eenvoudig de doorsnede van dien zuiger zelf. Nu wijst WAGNER er echter op, dat de vloeistof, die tusschen zuiger en cylinderwand doorgeperst wordt, een wrijvingskracht uitoefent op het cylinderoppervlak van den zuiger, en dat daardoor de kracht, die den zuiger naar buiten drijft inderdaad grooter moet zijn, dan het bedrag, dat zich uit de doorsnede van den zuiger en den druk laat berekenen. Of, m.a.w. de functioneerende doorsnede van den zuiger zal grooter moeten zijn dan de werkelijke doorsnede. Met behulp van hydrodynamische beschouwingen komt WAGNER nu tot de conclusie, dat het verschil zal afhangen van de wijdte van den cylinder, waarin de zuiger zich beweegt. De helft van het verschil tusschen zuiger en cylinderdoorsnede, zal nl. nog bij de zuigerdoorsnede moeten opgeteld worden om de juiste functioneerende doorsnede te bepalen. Vandaar dan ook, dat WAGNER, niet zooals AMAGAT, alleen de zuigerdoorsnede, maar (althans voor de beide kleine stalen zuigers, die hij gebruikte) ook de cylinderdiameters zeer nauwkeurig heeft bepaald. Het verschil tusschen de beide diameters bedroeg ongeveer 0.01 mM, en is dus op een totaalbedrag van ongeveer 5 mM. inderdaad niet zonder beteekenis.

Nu heeft WAGNER echter ook langs direkten experimenteelen weg de functioneerende doorsnede bepaald, door n.l. na te gaan met welke gewichten de zuigers belast moeten worden om evenwicht te maken met een druk, die direkt door een kwikkolom gemeten wordt. En hij komt daarbij tot een zeer merkwaardige uitkomst. Immers terwijl de uitmeting 5.128 resp. 4.076 m.M. voor de zuigerdiameters,

[1]) Dissertatie München 1904. Ann. d. Phys. (4) 15, p. 903.

5.138 resp. 4.088 voor de cylinderdiameters opleverde, waardoor de functioneerende doorsnede volgens het bovenstaande zou worden 5.133 resp. 4.082, leverde de direkte experimenteele vergelijking 5.127 resp. 4.076, d. w. z. juist de doorsneden van de zuigers zonder eenige correctie. WAGNER heeft hierop blijkbaar niet zoo grooten nadruk gelegd, omdat bij zijn eerste onderzoek de direkte experimenteele bepaling van de functioneerende doorsnede van den grooten zuiger van den AMAGAT-manometer opleverde 40.189, terwijl de doorsnede van den zuiger zelf slechts 40.176 bedroeg [1]). Nu heeft WAGNER echter in een later onderzoek gemeenschappelijk met P. P. KOCH verricht [2]), deze bepalingen herhaald. Hij vindt thans in metingen, die hij nauwkeuriger acht dan de vroegere wederom 5.128 voor de functioneerende doorsnede van den kleinen zuiger, maar 40.164 voor die van den grooten, d. w. z. nog iets minder dan de werkelijke doorsnede. Deze bepalingen bieden dus al heel weinig steun aan de hydrodynamisch afgeleide vergrooting van de functioneerende doorsnede door de wrijving op het cylinderoppervlak [3]).

Deze zaak, die van fundamenteele beteekenis is voor alle absolute drukmeting, kan dus nog niet als uitgemaakt gelden. Ook onze proeven geven daarvoor op 't oogenblik nog geen gelegenheid, omdat wij nog niet in staat waren een van onze drukbalansen direkt te vergelijken met een open manometer met overdracht voor voldoend hooge drukkingen (60 à 100 Atm.). De indirekte vergelijking, die wij verkrijgen, door de zeer nauwkeurige aansluiting van onze waterstofisotherm aan die van SCHALKWIJK, schijnt in dezelfde richting te wijzen als de proeven van WAGNER, dat n.l. inderdaad functioneerende en werkelijke doorsnede samenvallen. Toch blijft natuurlijk een direkte vergelijking voor al onze metingen een zaak van het hoogste gewicht, en wij hopen dan ook zeer over niet te langen tijd in staat te zijn zulk een vergelijking uit te voeren.

Wij hebben in het voorgaande gesproken over het principe der drukbalansen van SCHÄFFER en BUDENBERG. Wij dienen thans nog een oogenblik stil te staan bij de uitwerking ervan in de praktijk. Voor de lagere drukkingen — tot 250 atm. — is die al zeer eenvoudig. De cylinder A (fig. 2) rust op een zwaren gegoten drievoet, die op zijn beurt op een onderstuk steunt, dat met stelschroeven in den

---

[1]) l.c. p. 919.

[2]) Ann. d. Phys. (4) 31, p. 48.

[3]) Enkele bijzonderheden in de interessante proeven van BRIDGMAN (Proc. Amer. Acad. XLIV, p. 201) schijnen in dezelfde richting te wijzen, maar uit de mededeeling laat zich niet met zekerheid uitmaken of deze onderstelling juist is. Wij gaan er dus niet verder op in.

vereischten stand kan worden gebracht. Op de plaat D wordt een ijzeren gewicht gelegd, zoo zwaar dat het met B, E, F en D samen juist 25 Kg. weegt. En daarop worden dan verder plaat-

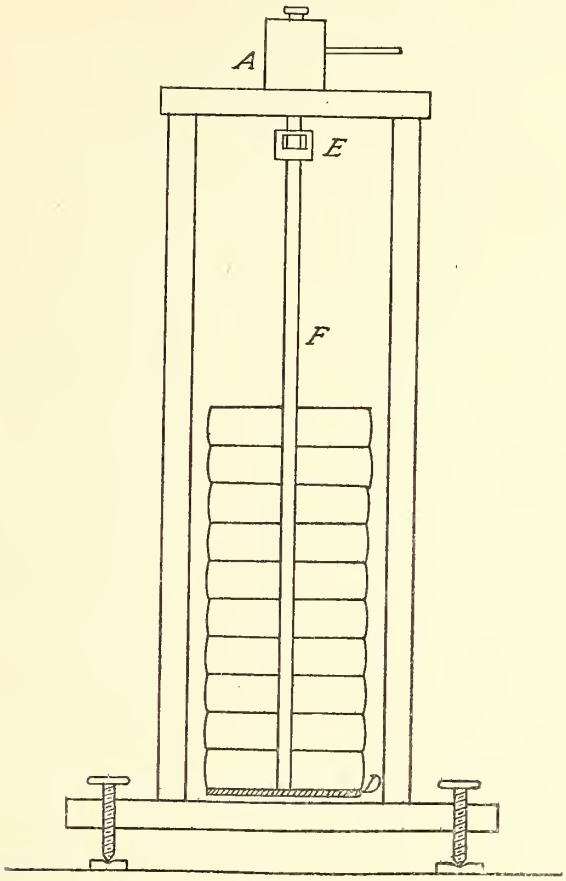


Fig. 2.

vormige gewichten van 25, 10 enz. tot 1 Kg. en lager gelegd met een gleuf, waardoor zij om de stang F kunnen schuiven. Het geheel wordt met de hand in rotatie gebracht.

Voor de hoogere drukkingen is een bediening alleen met de hand niet mogelijk. De „kop" van de drukbalans (het stuk A met den zuiger B, fig. 1) is hier gemonteerd op een ijzeren stellage van 2 M. hoogte, dat met nauwkeurig waterpassen in den juisten stand is gesteld, en op een aparte zware steenen fundeering rust. Rondom de staaf F (fig. 3) liggen gewichten van 100 Kg. in ringen, waarop zij rusten. Deze ringen zijn door twee stangen G verbonden en de afstanden van de ringen zijn zoo genomen, dat tusschen twee gewichten altijd een speling van omstreeks 2 cM. blijft.

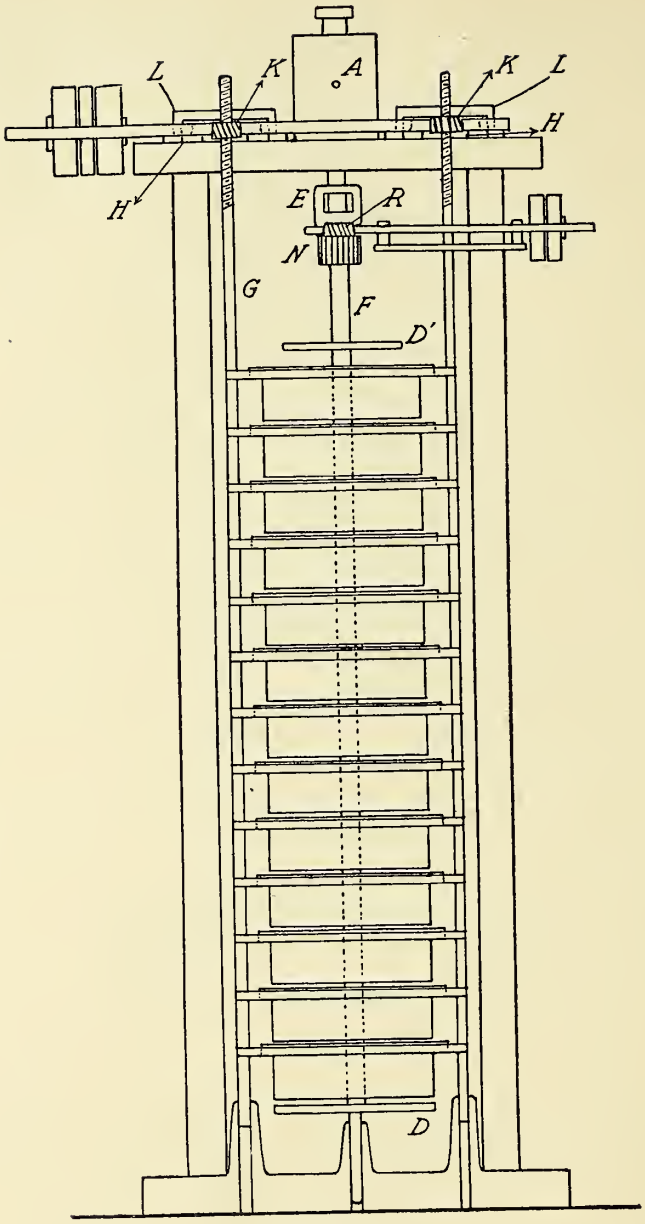


Fig. 3.

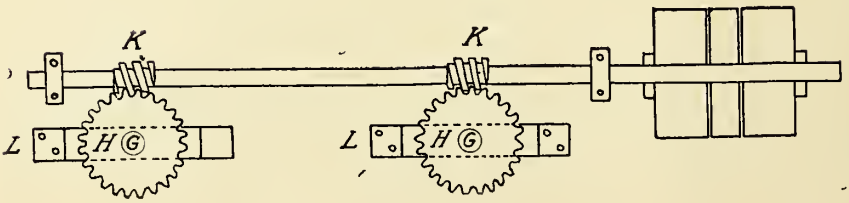


Fig. 3*a*.

De stangen G zijn aan hun boveneinde voorzien van draad en worden op deze wijze gedragen door de moeren H (fig. 3a) [1]) die rusten op de bovenplaat van de ijzeren stellage en door beugels L opgesloten zijn. De moeren H zijn aan de buitenkant voorzien van tanden, waarin een worm K ingrijpt. Met behulp daarvan kunnen nu de moeren H gedraaid, en daarmede de stangen G en alle daaraan bevestigde ringen hooger of lager gesteld worden. Bij het naar beneden draaien komt eerst het onderste gewicht op de plaat D te liggen; dit gewicht is zoo genomen, dat het met de plaat D, de stang F en E en den zuiger samen juist 100 Kg. zwaar is. Draait men de stangen G nog verder naar beneden, dan komt op dit gewicht een tweede gewicht, van juist 100 Kg. te rusten enz. Op deze wijze kan de zuiger in 't geheel met 1150 Kg. belast worden. Draait men den worm in tegengestelden zin, dan rijst het ringensysteem en neemt een voor een de gewichten op, waardoor D ontlast wordt. De worm wordt door middel van een transmissie met twee losse schijven en een vaste schijf aangedreven van een as, die op haar beurt door een draaistroommotor van 1 P.K. in beweging wordt gebracht. Over de losse schijven loopen twee riemen, een gekruist en een recht. Door een eenvoudige verstelinrichting kan men of den eenen of den anderen op de tusschengelegen vaste schijf overbrengen, waardoor gewichten opgelegd of afgenomen worden. Kleinere gewichten worden met de hand opgelegd op de plaat D', die op de stang F bevestigd is.

In de tweede plaats is het noodzakelijk een machinale inrichting te verkrijgen om de drukbalans in rotatie te brengen. Daartoe is op de stang F nog een tandwiel M [2]) (Fig. 3b) aangebracht, dat ingrijpt in een tweede tandwiel N. M is omstreeks 32 mM. hoog, N slechts 23 mM. Dit is noodig omdat het tandwiel N op een bepaalde hoogte vaststaat, terwijl M zich met de stang F en dus met den zuiger B in den cylinder A op en neer beweegt, voorzoover de cylinder A daarvoor speling laat, dat is ongeveer $2^1/_2$ cM. De tandwielen M en N moeten bij elken door die speling mogelijken stand in elkaar kunnen grijpen. N kan door de plaat O, draaiende om P, nu in tweeërlei stand gebracht worden: zoo, dat zijn tanden in M ingrijpen, en zoo dat de beide tandwielen vrij van elkander zijn. Wanneer eenmaal de gewichten goed aan het roteeren zijn wordt N in den laatstbedoelden stand gebracht en vastgezet, zoodat

[1]) Fig. 3a is een onderaanzicht, met wegdenken van de bovenplaat waarop alles rust. In Fig. 3 zijn de moeren H verborgen achter den worm K en de stang waarop deze bevestigd is.

[2]) In Fig. 3 is M verborgen achter N.

de tandraderen niet meer in elkaar grijpen, en dus de zuiger B met de daaraan bevestigde gewichten geheel vrij roteert en er geen andere

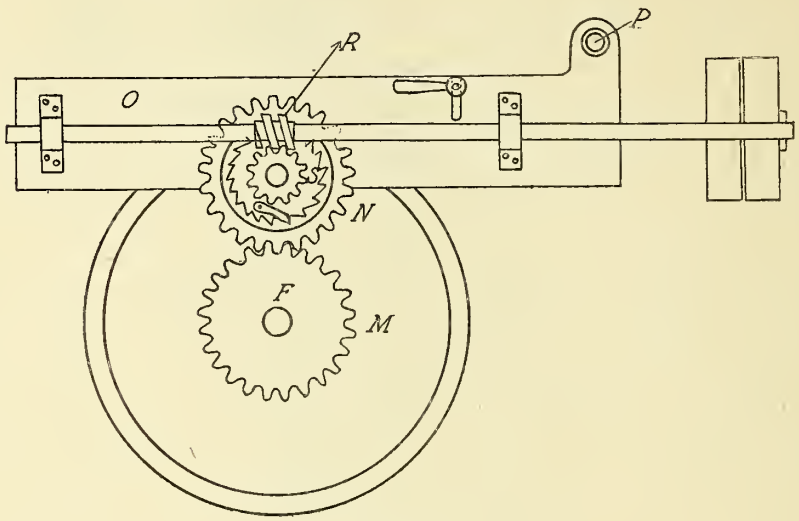


Fig. 3*b*.

krachten dan de zwaartekracht en de druk van de vloeistof op werken. N wordt aangedreven door den worm R, deze ontvangt zijn beweging weer door middel van een transmissie met vaste en losse schijf van de as, die door den draaistroommotor in beweging wordt gebracht. Om te voorkomen, dat de tandraderen zouden breken of verbindingen zouden ontwricht worden, wanneer de riem van de vaste op de losse schijf zou worden overgebracht, terwijl de tandraderen in elkaar grijpen en de gewichten in sterke rotatie verkeeren, is N voorzien van een vrijwiel S, zooals het ook bij rijwielen in gebruik is. Men kan dus wel door den worm in beweging te brengen N en daarmede M en de gewichten doen roteeren, maar een rotatie van M brengt alleen N, en niet den worm in beweging.

Het spreekt vanzelf, dat de druk, die door de drukbalans wordt aangegeven de druk in C (fig. 1) is. De druk ter plaatse waar men hem wil kennen, in casu ter plaatse waar de isothermmetingen geschieden, moet uit dien in C worden afgeleid door een correctie voor het hydrostatische drukverschil in C en de eerstgenoemde plaats.

De meting van de drukken boven 1250 Kg. geschiedt op volkomen dezelfde wijze; alleen wordt dan de kop A verwisseld tegen een tweeden „kop" wiens functioneerende doorsnede slechts $^1/_4$ cM.^{2}, instede van 1 cM^2 bedraagt. Met dezen kop zou men dus tot drukken van 5000 Kg. per cM^2. kunnen komen. Evenwel deelde de firma

Schäffer en Budenberg in 1906 bij de vervaardiging der toestellen mede, dat reeds bij omstreeks 4000 atm. blijvende vormverandering van den cylinder *A* tengevolge van een overschrijding der elasticiteitsgrens van het staal te duchten was, zoodat voor de drukbalans deze druk niet overschreden kon worden. Sedert heeft Bridgman met behulp van toestellen uit nieuwere staalsoorten deze drukgrens verre kunnen overschrijden. Toch is het nog de vraag of zijn toestellen zich voor de bepaling van gasisothermen zouden laten wijzigen. Afgezien van de veel grootere gecompliceerdheid en grootte der toestellen doet zich ook de vraag naar een overdrachtsvloeistof gevoelen, die in den absoluten drukmeter te gebruiken zou zijn. De smeeroliën, die wij in de volgende onderzoekingen steeds als overdrachtsvloeistof gebruikt hebben, omdat zij het beste de wrijving in den „kop" wegnemen, beginnen bij kamertemperatuur en 3000 atm. reeds zoo viskeus te worden, dat de drukbalans traag gaat aanwijzen, en ook de overdracht van den druk door de nauwe kanalen hoogst onzeker wordt. Om die reden hebben wij ons voorloopig dan ook tot drukkingen beneden 3000 atm. bepaald.

Het viskeus worden der minerale oliën wordt door Tammann en Bridgman toegeschreven aan het vast worden dier stoffen. Met den toestel echter, beschreven in N°. 4 dezer mededeelingen (Deze Verslagen Nov. 1912) is van een afzetten van vaste stof bij deze drukkingen niets te bespeuren. De olie blijft even doorzichtig als men dezen druk nadert als van te voren, ook is van een uitkristallisatie niets te bemerken. Wij hebben dus slechts met een strooperig worden, wellicht een continuen overgang in een amorphe vaste phase te doen.

B. De volumemeting.

Voor de volumemeting hebben wij gebruik gemaakt van een eenigszins gewijzigde methode der electrische contracten. Oorspronkelijk werden daartoe, evenals bij Amagat, platinadraden van omstreeks 1 mM. dikte in een glazen buis ingesmolten. Het bleek echter, dat zulke insmeltplaatsen, nadat de buis tot bijv. 2500 atm. was geperst, niet meer te vertrouwen waren. Soms hielden zij het nog een poos uit, dikwijls echter kwamen zij reeds gebarsten uit den druktoestel, en in elk geval was de betrouwbaarheid uiterst gering. Ook Amagat klaagt over de groote breekbaarheid zijner buizen. Een speciaal op dit punt gericht onderzoek toonde, dat de oorzaak van het verschijnsel zal moeten gezocht worden in het verschil in compressibiliteit tusschen insmeltglas en platina, ten gevolge waarvan bij hoogen druk de aanhechting tusschen den draad en het glas verloren gaat.

Daarmede was de weg gewezen, langs welken verbetering te wachten was. Wanneer de platinadraden slechts uiterst dun genomen worden kan de optredende volumeverandering niet zoo groot zijn, dat loslaten te vreezen is. Inderdaad bleken glazen buizen, waarin haardraden van 0.0356 mM. van HARTMANN en BRAUN ingesmolten werden, niets van hun sterkte te verliezen, ook nadat zij gedurende langen tijd op 3000 atm. waren gehouden. Nu is het echter niet mogelijk deze draden zoo in te smelten, dat het kwik tegen een losse punt daarvan contact maakt; het spreekt vanzelf, dat zij daarvoor te slap zijn. Dit bezwaar kan overwonnen worden door niet een eindje draad in de buis te laten uitsteken, maar den draad aan zijn beide uiteinden in te smelten. De geheele buis wordt dus als volgt vervaardigd. Een dikwandige capillaire buis van Jena-insmeltglas wordt op een 15 à 20-tal plaatsen tot kleine reservoirs uitgeblazen. Bovenaan bevindt zich een eenigszins grootere verwijding, waarboven de buis in een zeer nauwe capillair is uitgetrokken; onder de genoemde verwijding bevinden zich een aantal zeer kleine reservoirs en daaraan sluiten zich langzamerhand grooter wordende reservoirs aan, om de punten over de te bepalen isotherm zoo gelijkmatig mogelijk te verdeelen. Nu wordt op de plaatsen, tusschen de reservoirs, die de normale wanddikte behouden hebben, de buis doorgesneden, een platinahaardraad tusschen de beide einden gelegd, zoodat de draad aan weerszijden naar buiten steekt, en dan het glas weer aaneengesmolten. De draad wordt daarbij in een punt naar beneden gebogen om scherper contact met het kwik te verkrijgen. Daarna worden de uitstekende einden verbonden met een spiraal van denzelfden platinadraad, die met zaponlak en vischlijm op de buis wordt vastgelegd. (Zie fig. 4. De draad is voor meerdere duidelijkheid naast de buis geteekend. Fig. 5 geeft de juiste ligging). Staat nu het kwik geheel beneden in de buis, dan is de weerstand tusschen de beide toeleidingsdraden het geheele bedrag van de platinaspiraal, bijv. 150 Ohm. Zoodra de kwik echter tot het tweede contact B gestegen is, valt de weerstand AB bijv. 10 Ohm uit, en zoo voort bij elk volgend contact.

Plaatsen wij nu de geheele platinaspiraal in een brug van WHEATSTONE, dan is het duidelijk, dat bij het samengeperst worden van het gas, dus het stijgen van het kwik in de buis, de weerstand sprongsgewijze veranderen zal. Men neemt dit waar, door telkens, wanneer een deel van den platina-weerstand door het kwik is uitgeschakeld, de galvanometernaald van de brug op nul terug te brengen. Bij den aanvang van de proef, wanneer de meetbuis nog geheel met gas gevuld is, staat de weerstand van den geheelen platinadraad, dien we

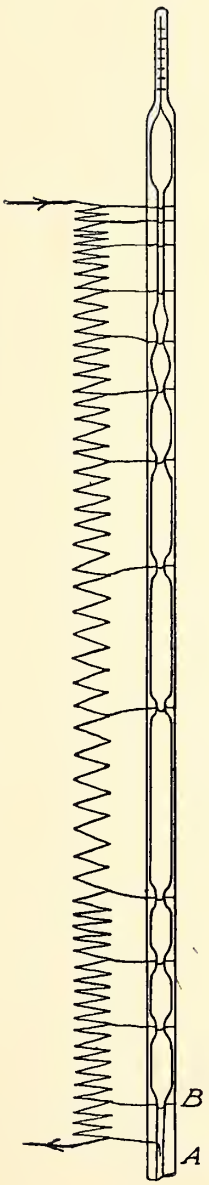


Fig. 4.

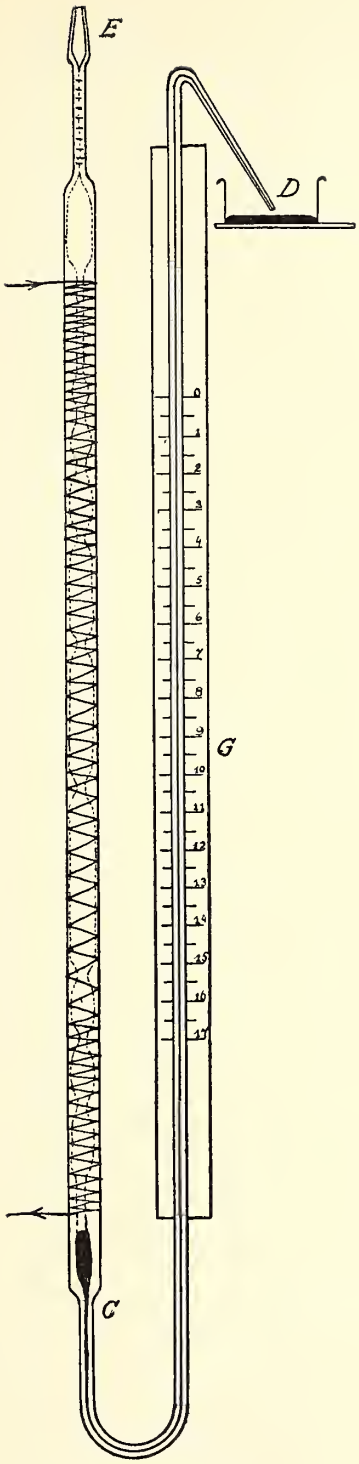


Fig. 5.

den volumedraad, zullen noemen, in de brug. Telkens, wanneer een reservoir met kwik gevuld is, valt het om dat reservoir gewikkelde deel van den volumedraad uit.

De weerstanden van de verschillende gedeelten, waaruit de volumedraad bestaat, worden bekend bij het ijken der meetbuizen. Tot het bespreken der ijking gaan we thans over.

Aan de meetbuis wordt een even lange uiterst nauwe capillair *CD* (Fig. 5) aangelascht die iets verder wordt omgebogen. De meetbuis is nu van boven nog geopend en heeft een verlengstuk *E*, waaraan een caoutchouc-slang kan bevestigd worden. Aan de nauwe capillair wordt eene nauwkeurige schaalverdeeling *G* bevestigd. De capillair is van boven dun uitgetrokken en omgebogen.

Wordt het uiteinde *D* in een bakje met kwik gehouden, dan zullen door bij *E* te zuigen, de buizen met kwik gevuld worden. Wanneer het kwik in de meetbuis nu eens dicht bij een insmeltplaats staat, dan kan men door zuigen of persen met twee door een driewegkraan met *E* verbonden pompjes[1]), het kwik langs die contactplaats heen en weer laten gaan. De volumedraad staat weer in een WHEATSTONE'sche brug geschakeld. De galvanometer-naald slaat telkens bij het passeeren van de contactplaats uit. Tegelijk gaat het kwik in de nauwe capillaire buis op en neer langs de schaal. Met eenige geoefendheid is het niet moeielijk den stand van het kwik in de laatste buis af te lezen op het moment, dat de galvanometernaald uitslaat. Het beste doet men dit natuurlijk, wanneer het kwik in de meetbuis stijgt omdat dan de meniscus denzelfden stand heeft als bij de metingen.

Heeft men dit nu bij een contactplaats gedaan, dan kan men het kwik uit het zich daaronder bevindende reservoir persen, door drukverhooging bij *E*, en de bij *D* uitstroomende hoeveelheid in een weegfleschje opvangen; daarna wordt weer de hoogte van het kwik in de capillaire buis waargenomen op 't oogenblik dat de galvanometernaald uitslaat. Dat de weerstand intusschen veranderd is en de regelbare weerstand veranderd moet worden, is duidelijk.

Het is eenvoudig, om hieruit het volume te bepalen, dat tusschen beide contactplaatsen door het kwik ingenomen werd. Zij *G* het gewicht van de uitgeperste kwik, zijn S_1 en S_2 de schaalhoogten, die afgelezen zijn, en is *f* het gewicht van één schaaldeel kwik dan is $\{G + (S_1 - S_2)f\} : \Delta$ gelijk aan het gezochte volume. (Δ is het soortelijk gewicht bij de gebruikte temperatuur). Men heeft op deze wijze het groote voordeel, dat bij het uitwegen alle kranen of andere bewegelijke deelen vermeden worden.

[1]) Twee fietspompen, in de eene waarvan het leertje omgekeerd ingezet is.

Aldus worden de verschillende reservoirs gecalibreerd. Het bovenste reservoir verkeert in een bijzonder geval. Vooreerst is hier boven in geen contactplaats. Het zou niet wel doenlijk zijn er hier eene aan te brengen. Bovendien moet, om de buis na verontreiniging te kunnen schoonmaken het bovenste puntje er afgeslagen worden. Om nu het volume van het bovenste reservoir toch telkens nauwkeurig te kennen is de buis van boven zeer nauw uitgetrokken. Op dit nauwe gedeelte worden op afstanden van eenige millimeters streepjes geëtst. Als nu de buis geheel met kwik gevuld is, kan men de standen van het kwik bij de geëtste streepjes telkens vergelijken met de standen van het kwik langs de schaal. Zoo kan men de volumes van streep tot streep in schaaldeelen uitdrukken en berekenen, alsmede van een dezer streepjes tot aan het bovenste contact, nadat weer eene hoeveelheid kwik uitgeperst is.

Om het gewicht van een schaaldeel kwik te bepalen, maken we gebruik van een der contactplaatsen. Is het uitslaan van de galvanometernaald vergeleken met den stand van het kwik op de schaal, dan persen we een druppeltje kwik uit, en vergelijken weer de kwikhoogte met dezelfde contactplaats. De afname van de hoogte komt overeen met het uitgeperste kwikdruppeltje, dat gewogen wordt, waarmede de schaal, tenminste gedeeltelijk, geijkt is. Dit kan nu voor verschillende gedeelten van de schaal gedaan worden. Verder kan men er steeds voor zorgen, binnen een bepaald, vrij klein gedeelte van de schaal te werken. En daar de buis zeer nauw is, komen de verschillen van stand slechts als correctie in aanmerking.

Natuurlijk bevindt zich de geheele buis bij de metingen in een thermostaat. Wegens de lengte der buis wordt deze aldus geconstrueerd. Een glazen buis van $\pm$ 6 cM. diameter loopt van onderen uit in een nauwere buis die door een slang met een groot koperen mengvat is verbonden, waar het water door een toluol-thermoregulateur, roerder en brander, op temperatuur wordt gehouden. De glazen buis is ten opzichte van het vloeistofoppervlak in het mengvat zoo hoog geplaatst dat de te ijken meetbuis geheel onder water komt te staan, alleen de omgebogen punt D, waarin bij de metingen geen kwik is, steekt boven het water uit. Met behulp van een waterstraalluchtpomp wordt nu het water uit de glazen buis van boven weggezogen en naar het mengvat overgebracht, op dezelfde wijze als bij de bekende Kahlbaumsche luchtpomp het kwik wordt opgezogen en overgeworpen (door het mede opzuigen van lucht). Het water stroomt uit het mengvat vanzelf weer toe door de verbinding van beneden, waardoor in de glazen buis een krachtige waterstroom wordt verkregen. Aldus wordt zeer gemakkelijk de vereischte nauw-

keurigheid, op zijn hoogst 0.°1, verkregen. Eventueele variaties in temperatuur kunnen in rekening worden gebracht, wanneer het gewicht van de totale hoeveelheid kwik in beide buizen bekend is. Deze gewichtshoeveelheid wordt dan ook telkens bepaald, door, wanneer het laatste reservoir geijkt is, de overige kwik uit de buizen te persen en te wegen. In den regel varieerde de temperatuur niet noemenswaard, en was het niet noodig temperatuurcorrecties aan te brengen.

Wanneer eene meetbuis wegens verontreinigingen schoongemaakt moet worden, kan men er telkens een stukje boven afslaan. Na het schoonmaken wordt de buis bij het volgende streepje dichtgesmolten. Dit kan zoo nauwkeurig geschieden en de capillair is hier zoo nauw, dat men mag aannemen, dat het volume van de buis met het tusschen de streepjes geijkte volume is verminderd.

Het aanbrengen van meer dan een tiental streepjes is niet noodig. Na zoovele reinigingen is, indien de buis al niet gebroken is, in den regel de volumedraad beschadigd. Het herstellen hiervan is zeer lastig. Wel wordt een nieuw gewikkelde buis steeds met zaponlak bestreken, maar op den duur biedt deze maatregel geen beveiliging voor den dunnen volumedraad.

Dat op deze wijze een buitengewoon nauwkeurige calibratie verkregen wordt moge blijken uit het volgende voorbeeld. De getallen geven de totale volumina van 't boveneinde van de buis tot de verschillende contactplaatsen, bij twee verschillende calibraties.

7.0561	7.0554	20.0667	20.0590
7.4276	7.4281	25.0062	25.0078
8.0137	8.0121	34.5016	34.5005
8.8849	8.8843	43.7536	43.7516
11.5623	11.5595	85.4267	85.4287
14.9740	14.9709	87.5029	87.5008
		90.3264	90.3269

De verschillen zijn hoogstens $^1/_{4000}$ van de waarden zelf, meestal echter veel kleiner en voor de groote volumina zijn zij zelfs van de orde 1 op 100.000. Het gemiddelde kan veilig als niet veel meer dan $^1/_{10000}$ fout gerekend worden, een nauwkeurigheid die bij andere foutenbronnen in deze metingen zeker niet wordt bereikt. Natuurlijk geven de getallen alleen onmiddellijk de volumina bij de temperatuur en den druk der ijking. Voor andere temperaturen en drukkingen moeten correcties worden aangebracht, waarop wij nog terugkomen.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt eene mededeeling aan van den Heer H. R. Kruyt: "*Pseudoternaire stelsels van zuuranhydriden en water. 1. Phtaalzuur-anhydride*".

(Mede aangeboden door den Heer v. Romburgh).

Om redenen, die in een volgende verhandeling dezer serie nader ontwikkeld zullen worden, scheen mij de kennis der heterogene evenwichten in stelsels van zuuranhydriden en water van belang. Het eenige kwantitatieve onderzoek, dat over dit onderwerp geschied is, vindt men in de dissertatie van E. van der Stadt [1]), dit strekt zich uit over phtaal- en barnsteenzuur-anhydride. De uitkomsten daarvan laten zich als volgt resumeeren: Schudt men zuur en water bij een bepaalde temperatuur samen, dan bereikt men al spoedig een eindevenwicht; schudt men anhydride en water echter, dan neemt men een langdurig stijgen der totaal-oplosbaarheid [2]) waar, waarbij waarden bereikt worden, ver boven de oplosbaarheid van het zuur; dan volgt een periode van daling, even gelijkmatig als de voorafgaande stijging, er treedt geenerlei discontinuiteit in dit proces op; tenslotte eindigt men weer bij de oplosbaarheid van het zuur. Het ligt voor de hand dit verloop aldus te interpreteeren: het anhydride heeft grooter oplosbaarheid dan het zuur, daardoor treedt die voorloopige hooge totaal-concentratie op, maar langzamer-

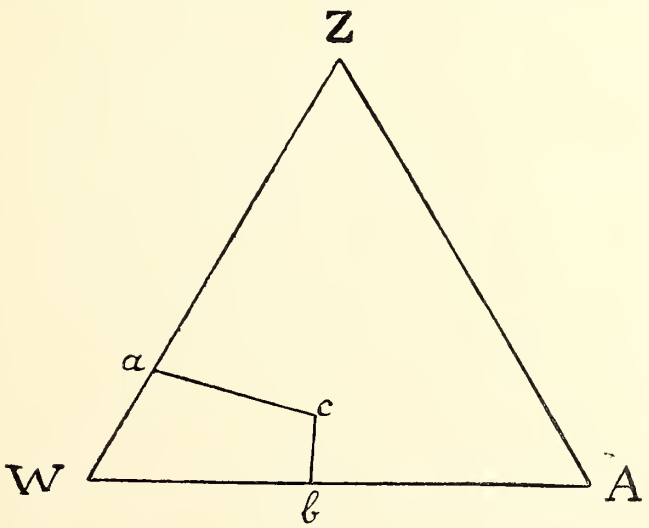


Fig. 1.

[1]) Amsterdam 1901. Zie ook Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 250 (1899) en **41**, 353 (1902).

[2]) Hiermede wordt bedoeld de zuur-concentratie, zooals men die door titratie vindt en die de som van zuur- en anhydride-moleculen aangeeft.

hand raakt het anhydride op door omzetting in het zuur en men eindigt dus weer met de zuuroplosbaarheid.

Deze verklaring kan intusschen niet bevredigen. Hierin is aangenomen, dat de phasenevenwichten zich instellen, terwijl het reactie-evenwicht den toestand in de homogene oplossing wijzigt. Wij hebben dus een pseudoternair stelsel: water-anhydride-zuur (W-A-Z). In fig. 1 is de oplosbaarheidsisotherm geschetst, de evenwichtslijn zal ongeveer met de as *WZ* samenvallen. De ligging van *a* en *b* is door het aangenomen verschil in oplosbaarheid tusschen zuur en anhydride gegeven. Schudt men nu water en anhydride dan zal de oplossing ongeveer de lijnen *Wb* en *bc* volgen; in *c* is de oplosbaarheid van het phtaalzuur bereikt en als er dan een daling optreedt in de totaaloplosbaarheid, dan wil dat zeggen, dat er zich *vast phtaalzuur* heeft afgescheiden. Maar dan is het evenwicht nonvariant (*p,t*); er kan dus feitelijk niet terstond op een stijging een daling volgen, evenmin een continu verloopend maximum, maar er moet een langdurige stilstand bij de hoogste concentratie optreden. Dit nu was niet door VAN DE STADT geconstateerd; bij herhaling der proef bij 20° moest ook ik constateeren, dat de concentratie eener oplossing, die met phtaalzuur-anhydride in een roteerende flesch werd geschud, *niet* stilstond, maar continu een maximum-waarde doorliep.

In Tabel I vindt men deze (overigens vele malen herhaalde) proef weergegeven. Er werd met 0.1 n. natronloog en phenolphtaleïne getitreerd.

TABEL I.

3.17 gr. Phtaalzuuranhydride + 90 ccm. water.

No.	Tijd	Concentratie in millimolen per L.
1	1/4 uur	17.5
2	1/2 »	34.4
3	3/4 »	55.1
4	1 1/4 »	46.2
5	1 1/2 „	41.3
6	4 »	36.4

De oplosbaarheid van phtaalzuur is 35.2 millimol per L.; zij was den volgenden dag steeds bereikt.

Opgemerkt dient, dat tusschen proef 3 en 4 zich een fijne vaste phase had afgescheiden (die het filtreeren door watten zeer bemoeilijkt); inderdaad zijn dus de daarop volgende proeven met de beide vaste phasen, anhydride en zuur uitgevoerd, zelfs na proef 6 waren nog eenige lange anhydride-naalden gemakkelijk te zien.

Vervolgens werd de schudflesch zoowel met zuur als met anhydride voorzien, om zoo den toestand van het punt c vast te leggen. Inderdaad werd nu een samenstelling bereikt, die gedurende langeren tijd vrijwel constant bleef (zie de eerste twee kolommen van tabel II). Maar eigenaardig is: 1°. dat de gevonden waarde slechts weinig boven de oplosbaarheid van het phtaalzuur ligt en 2°. dat de waarde bij verschillende proefseriën verschillend gevonden werd. Ook in de dissertatie van VAN DE STADT vindt men in de tweede tabel van p. 49 een uiterst vlak maximum als verloop der oplosbaarheid bij aanwezigheid der beide vaste phasen.

Alleen een eigenaardige verhouding tusschen de instellingssnelheden van het homogene en de heterogene evenwichten zou hier tot een verklaring kunnen leiden. Daar daartoe de kennis van de verhouding van anhydride en zuur in de verschillende oplossingen noodig is, werd deze nagegaan. De chemische methode, door LUMIÈRE en BARBIER [1]) gevolgd bij de bestudeering van het evenwicht in het homogene systeem azijnzuur-anhydride-water (praecipitatie van het anhydride met aniline) bleek hier onbruikbaar. Het electrisch geleidingsvermogen, reeds door VOERMAN [2]) en door RIVETT en SIDGWICK [3]) aangewend om het reactieverloop in homogene systemen na te gaan, scheen een betere methode te leveren.

Om niet telkens het afzuigen van groote hoeveelheden vloeistof noodig te maken werd een kleine dompel-electrode geconstrueerd, met een capaciteit, die juist geschikte weerstanden voor vloeistoffen, als hier in het spel waren, eischte.

Gebruikt werd phtaalzuuranhydride van DE HAEN (smp. in VAN EIJK's toestel 130.6°); phtaalzuur werd bereid uit dat anhydride door volledige hydratatie; titer en geleidingsvermogen der verzadigde oplossing bleken onafhankelijk van de hoeveelheid vaste phase, vreemde bestanddeelen waren dus afwezig. Gevonden werd door talrijke bepalingen met gelijk resultaat voor de met phtaalzuur verzadigde oplassing:

35.2 millimol p. L, spec. gel. verm. **0.001952**.

Stelt men μ_∞ voor 20° op 0.333 dan levert de verdunningswet

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de France [3] **33**, 783 (1905).

[2]) Diss. Groningen 1903, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **23**, 265 (1904).

[3]) Journ. Chem. Soc. **97**, 732 en 1677 (1910).

van OSTWALD $k = 0.117$, welke uitkomst aan een aantal verdunningen getoetst werd. De zuurconcentratie kan nu uit de spec. gel. vermogens berekend worden [1]).

De proeven werden uitgevoerd door een fleschje op gewone wijze in een thermostaat te roteeren. Het weerstandsvat was met driedubbel doorboorde stop voorzien. Door de stop werd de dompelelectrode gestoken, voorts een buisje, dat naar het wattenfilter voerde, en één, waaraan gezogen kon worden. Onmiddellijk nadat ca. 11 ccm. der vloeistof overgezogen waren, werd de weerstand op de gebruikelijke wijze (WHEATSTONE-brug, wisselstroom en telefoon) gemeten; vervolgens werden 10 ccm. afgepipeteerd en getitreerd.

In Tabel 2 vindt men de volledige samenstelling der oplossingen, die met de twee vaste phasen geschud worden. Men ziet, dat een volkomen stilliggende maximum-waarde wel is waar niet gevonden werd, maar het meest treffend is toch, hoe bizonder weinig anhydride

TABEL II.

2.05 gr. zuur + 2.72 gr. anhydride + 90 ccm. water.

Tijd	Titratie	Spec. gel. verm.	Zuur	Anhydride	Maximum gemiddeld
11 min.	40.0	0.001970	35.8	4.2	
27 »	42.1	2027	37.7	4.4	
65 »	41.1	2002	36.8	4.3	37.0 zuur
96 »	41.5	2002	36.8	4.7	4.4 anhydride
147 »	40.7	1995	36.6	4.1	

er in de oplossingen is, die toch gedurende omstreeks twee uren weinig van samenstelling veranderen. Een groote oplosbaarheid der anhydride-moleculen schijnt dus al weinig waarschijnlijk. Merkwaardigerwijze bevatten deze oplossingen meer phtaalzuur dan de zuiver waterige oplossingen. De oplosbaarheid daarvan wordt dus sterk bevorderd door aanwezig anhydride.

Fig. 2 schijnt zich nu aan deze uitkomsten het beste aan te sluiten. *a* ligt bij grooter concentratie dan *b*, de oplossing *c* bevat meer zuur dan *a*. Gezien nu de vermoedelijk zeer geringe oplosbaarheid van het anhydride en de vrij groote reactiesnelheid der hydratatie (*vier-*

[1]) Over het geoorloofd zijn van de verwaarloozing van den invloed van het anhydride op het geleidingsvermogen zie RIVETT en SIDGWICK l.c.

maal grooter[1]) dan die van azijn- en barnsteenzuuranhydride) is ook te begrijpen, waarom bij verschillende proefreeksen waarden voor het maximum gevonden worden, die onderling een weinig ver-

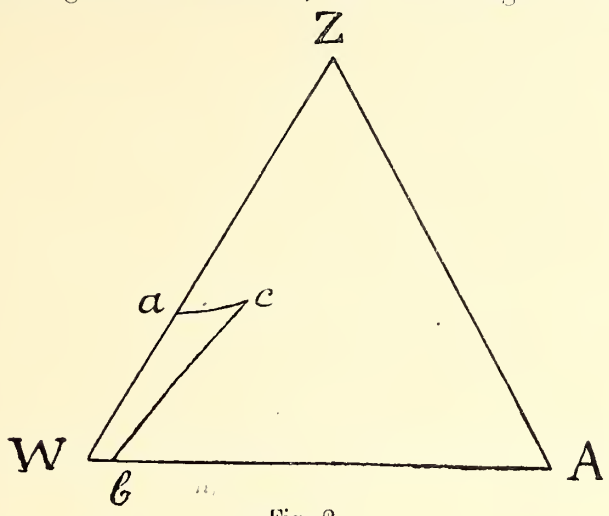


Fig. 2.

schilden. (Eenige titratie-cijfers uit verschillende seriën: 41,4 — 41,4 44,0 — 44,3 — 44,5). Er hebben nl. voortdurend drie processen plaats: in oplossing gaan van anhydride, hydratatie daarvan en uitkristalliseeren van phtaalzuur. Het laatste zal wel ongeveer spontaan verloopen, daar er een groote hoeveelheid fijne vaste phase aanwezig is; het middelste verloopt tamelijk snel en het eerste is dus klaarblijkelijk niet snel genoeg om den toestand van het punt *c* te handhaven. Dat blijkt uit tabel 3, waar deze laatste reactie bevorderd werd door een groote hoeveelheid fijn gepoederd anhydride toe te voegen.

TABEL III.

2.25 gr. zuur + 4.37 gr. fijngepoederd anhydride + 90 ccm. water.

Tijd	Titratie	Spec. gel. verm.	Zuur	Anhydride
30 min.	43.7	0.002050	38.5	5.2
60 „	44.5	2056	38.7	5.8
101 „	44.1	2056	38.7	5.4
134 „	42.7	2027	37.7	5.0
222 „	40.8	1986	36.3	4.5

[1]) Zie Rivett en Sidgwick l.c.

Vergelijkt men deze uitkomsten met die van Tabel 2, dan ziet men, dat nu inderdaad de anhydride-concentratie gestegen is: daar ook de zuurconcentratie hooger ligt, wordt ook deze blijkbaar bevorderd door concentratieverhooging van den anderen pseudocomponent.

En bleef nu nog na te gaan of ook de innerlijke samenstelling der vloeistoffen, die alleen met anhydride geschud worden, overeenkomt met de conclusies, die uit de voorafgaande proeven getrokken werden.

In Tabel IV ziet men de uitkomst eener meting.

TABEL IV.

3.11 gr. anhydride + 90 ccm. water.

Tijd	Titratie	Spec. gel. verm.	Zuur	Anhydride
25 min.	29.2	0.001663	26.3	2.9
50 »	54.5	2286	47.0	7.5
75 »	47.2	2193	43.6	3.6

Men ziet daaruit, dat de groote totaaloplosbaarheid, die men met anhydride schuddend vindt, voornamelijk een zuuroplosbaarheid is. In een andere reeks werd bijv. 43.6 zuur : 7.7 anhydride als samenstelling bij de grootste totaaloplosbaarheid gevonden. Meer dan het zesde deel schijnt dus wel nooit op rekening van het anhydride te stellen te zijn. Daar oorspronkelijk geen phtaalzuur als vaste phase aanwezig is, hebben wij hier vermoedelijk oververzadigde oplossingen in handen, ofschoon anderzijds anhydride en zuur elkanders oplosbaarheid wederzijds schijnen te bevorderen. Het is dan ook begrijpelijk dat, nadat het maximum bereikt is, men de afscheiding van het phtaalzuur in de vloeistof duidelijk kan waarnemen en dat de vloeistofphase aan zuur en anhydride beide verarmt. Vermoedelijk is dat voor het zuur in nog sterkere mate het geval dan Tabel 4 aangeeft, daar het afzuigen, nadat de maximum-concentratie gepasseerd is, steeds eenige minuten tijd eischt tengevolge van de verstopping van het filter door het afgescheiden, uiterst fijne phtaalzuur. Daardoor wordt natuurlijk onderwijl weer eenig anhydride uit de heldere oplossing in 't weerstandsvat gehydrateerd vóór de meting geschieden kon, en zoodoende wordt een iets te hooge zuur-, een iets te lage anhydride-concentratie gevonden.

Kenmerkend voor het oplosbaarheidsverloop is ook het feit, dat na 25 min., als nog niet eens de oplosbaarheid van phtaalzuur (35.2 milimol per L.) bereikt is, al reeds de toestand zoo is, dat de oplossing overwegend zuur bevat. De meening, dat phtaalzuuranhydride sterk oplosbaar zou zijn, is daarmede alle grond ontnomen, de anhydride-concentratie kan tronwens niet berekend worden door eenvoudig de oplosbaarheid van het zuur in water af te trekken van de totaaloplosbaarheid.

Ook deze laatste proefserie bevestigt dus onze voorstelling: anhydride gaat als zoodanig in oplossing en hydrateert zich, en wel zoo snel in vergelijking met zijn oplossingssnelheid, dat het nonvariante (p,t) evenwicht niet, althans niet duurzaam, bereikt wordt. Het anhydride heeft, wil men het geen *abnormaal* geringe oplossingssnelheid toeschrijven (waarvoor geen reden is, integendeel), een veel geringer oplosbaarheid dan het zuur.

Omtrent het barnsteenzuur-anhydride zijn nog geen metingen gedaan, maar gezien het parallelverloopende gedrag van de beide zuuranhydriden, kunnen ook daar gelijksoortige verhoudingen verwacht worden.

Door de eigenaardige verhoudingen tusschen de homogene en de heterogene rectiesnelheden in dit soort systemen, zijn wij hier aan de grens, waarbij nog gesproken kan worden van werkelijk pseudoternaire stelsels. In verband daarmede en met samenhangende kwesties wordt het onderzoek aan verschillende systemen voortgezet.

Utrecht, December 1913. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 33 bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. *„Over de vraag of bij het absolute nulpunt de entropie bij menging verandert."*

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

§ 1. De entropie van de „moleculaire hoeveelheid" van een mengsel van ideale, niet op elkander inwerkende gassen, voor ieder van welke $pV = RT$ geldt, bevat, gelijk bekend is, den term

$$-R\,\Sigma\, c_1 \ln c_1, \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

als c_1 voorstelt het aantal moleculaire hoeveelheden, dat van den eersten component, c_2 het aantal moleculaire hoeveelheden, dat van den tweeden component in de moleculaire hoeveelheid van het mengsel aanwezig is, enz. Het Σ-teeken zal in deze mededeeling eene sommatie over de verschillende componenten aanduiden.

De term (1) gaat in de uitdrukking voor de entropie van het mengsel, wanneer dit van een idealen gastoestand als boven beschouwd in andere toestanden wordt overgebracht, onveranderd over.

Volgens de formuleering, die PLANCK aan het warmtetheorema van NERNST gegeven heeft, nadert de entropie van eene ééncomponentige stof in gecondenseerden toestand, wanneer de absolute temperatuur tot 0 nadert, tot eene eindige, van den druk en van den bijzonderen aggregatietoestand onafhankelijke waarde, welke waarde men dan als geschikt nulpunt voor de entropie van die stof in den gecondenseerden toestand kan aannemen.

Daar men niet dadelijk inziet, hoe de overige termen, die in de uitdrukking voor de entropie van een mengsel optreden, bij het naderen tot $T = 0$ eene compensatie van den boven neergeschreven term kunnen leveren, zou men kunnen meenen, dat voor een mengsel in gecondenseerden toestand bij het naderen tot $T = 0$ de entropie misschien wel niet 0 zou kunnen worden, niettegenstaande dit voor de componenten wel het geval is.

In dat geval zou echter, bij eene temperatuur die weinig van het absolute nulpunt verschilt, met elke omkeerbare isothermische verandering van de componenten, in gecondenseerden toestand, afzonderlijk eene warmtetoe- of afvoer gepaard gaan, die sneller dan de temperatuur tot 0 nadert, terwijl daarentegen met de omkeerbare isothermische menging dier componenten eene hoeveelheid warmte zou gemoeid wezen, die even snel als (eventueel langzamer dan) de temperatuur tot 0 nadert. M. a. w. de mengingswarmte zou van eene andere grootte-orde zijn dan de warmte van elk omkeerbaar isothermisch proces met de componenten elk afzonderlijk uitgevoerd.

Het komt me voor dat het meer voor de hand ligt aan te nemen, dat *ook voor een mengsel de entropie bij het absolute nulpunt gelijk aan* 0 *is*, als dat wegens de keuze van dat punt als nulpunt voor de entropieën der componenten voor deze het geval is.

Ik acht het zelfs waarschijnlijk, dat de compensatie, waarvan boven sprake was, reeds in den idealen gastoestand plaats heeft, wanneer we bij het steeds lager worden van de temperatuur het volume van het beschouwde mengsel althans niet in eene bepaalde sterke mate tot ∞ laten naderen.

Overeenkomstig eene opmerking van NERNST [1]) moet men wel aannemen, dat ook voor de moleculaire translatiebeweging van een gas bij het naderen tot $T = 0$ ten slotte de aequipartitiewetten niet meer

[1]) W. NERNST, Physik. Z.S. 13 (1912), p. 1066. Vergel. ook H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. N°. 23, noot 517.

zullen blijven gelden. Men kan zich dan voor de bepaling van de temperatuur van het gas niet meer op den gasthermometer verlaten. Eene theoretisch geschikte methode voor de temperatuurbepaling is dan deze, dat men de temperatuur van het gas afleidt uit de energiedichtheid van de straling, die ermede in evenwicht is.

We beschouwen nu het evenwicht tusschen de moleculaire translatiebeweging van het gas en de straling achtereenvolgens bij twee temperaturen T en $T+dT$. Het meest voor de hand ligt de aanname, dat met eene toename van de energiedichtheid van het gas eene toename van de energiedichtheid der straling correspondeert, die tot de eerste in eene eindige verhouding staat, m.a.w. dat

$$dU = \gamma T^3 \, dT, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

met γ eene eindige, bij genoegzaam lage temperatuur constante waarde. U kan hierin de energie van de moleculaire hoeveelheid van het gas voorstellen, waarbij gedacht wordt dat het moleculair volume niet ∞ wordt bij het naderen tot $T=0$.

Uit (2) volgt dat[1])

$$\text{voor } T=0 \quad : \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De betrekking (2) heeft denzelfden vorm als de overeenkomstige betrekking voor een vast lichaam. Inderdaad schijnt het moeilijk aan te nemen, dat het evenwicht tusschen de moleculaire beweging der gasmoleculen bij hunne botsingen tegen een vast lichaam en de straling door eene geheel andere wet beheerscht zou worden dan het evenwicht tusschen de moleculaire beweging in een vast lichaam en de straling.

Uit (2) en

$$p = \frac{2U}{3V}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

welke betrekking blijft gelden, volgt voor $T=0$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0, \text{ en dus } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

als S de entropie voorstelt.

Berekent men nu de entropie-verandering, die optreedt bij de menging van twee ideale gassen (d.w.z. gassen, in wier toestands-

[1]) Ik merk op, dat voor de geldigheid van (3) eene afname van $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ evenredig aan T^3, gelijk door (2) wordt aangegeven, niet vereischt wordt, doch dat eene afname evenredig aan T reeds voldoende zou zijn.

vergelijking geen termen voorkomen, die van het volume en de onderlinge aantrekking der moleculen afhangen) door deze menging bij constante temperatuur omkeerbaar te doen plaats vinden, dan volgt uit laatstgenoemde betrekking, dat de entropie-verandering bij menging bij het absolute nulpunt gelijk aan 0 is.

§ 2. De in de vorige § aangegeven stelling kan nader worden toegelicht op grond van betrekkingen door mij in Suppl. N°. 30*a* (Mei '13) voor de toestandsvergelijking van een ideaal gas opgesteld. Het kwam me echter gewenscht voor aan de beschouwingen van § 1 niet meer aannamen ten grondslag te leggen, dan bepaald noodig was. Immers tegen verschillende der in Suppl. N°. 30*a* gemaakte speciale aannamen, in het bijzonder tegen het gebruik van de methode van DEBIJE op de wijze als aldaar voor een ideaal gas is geschied, kunnen meer of minder ernstige bedenkingen geuit worden. Dit neemt niet weg, dat door de genoemde betrekkingen vermoedelijk de afwijkingen van de aequipartitiewetten, die zich in de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas zullen openbaren, in qualitatieven zin juist zullen worden aangegeven, terwijl men, naar het me voorkomt, ook met eenige reden kan verwachten, dat de grootte-orde dier afwijkingen zal overeenkomen met die van de door genoemde betrekkingen aangewezen afwijkingen. Op grond hiervan schijnt het me niet geheel overbodig hier aan te geven, wat men uit die betrekkingen betreffende de entropie van een ideaal mengsel afleidt.

a. Uit verg. (1) van Suppl. N°. 30*a* met (2), (3) en (5) aldaar volgt voor een *een-componentig gas*, wanneer van moleculaire rotaties en intramoleculaire bewegingen wordt afgezien [1])

$$S = \frac{9N}{\nu^3_{\max}} \int_0^{\nu_{\max}} \left\{ \frac{1}{T} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \right\} \nu^2 \, d\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Met

$$\xi = \frac{h\nu}{kT}, \; x = \frac{h\nu_{\max.}}{kT}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

en wat betreft den tweeden term tusschen de accoladen partieel integreerende, gaat (6) over in

$$S = 3Nk \left\{ \frac{4}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \ln\left(1 - e^{-x}\right) \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

[1]) Deze uitdrukking werd reeds opgesteld door H. TERRODE, Physik. Z.S. 14 (1913), p. 212.

Voor groote waarden van x levert dit:

$$S = 3Nk\left\{\frac{4\pi^4}{15}\frac{1}{x^3} - 3x\sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx}\left(\frac{1}{nx} + \frac{4}{n^2x^2} + \frac{8}{n^3x^3} + \frac{8}{n^4x^4}\right)\right\}, \quad (9)$$

voor kleine waarden van x:

$$S = -3Nk\left[\ln(1-e^{-x}) - \frac{4}{3}\left\{1 - \frac{3}{8}x + \frac{3}{5}\frac{B_1}{2!}x^2 - \frac{3}{7}\frac{B_2}{4!}x^4 + \ldots\right\}\right], \quad (10)$$

als B_1, B_2 .... de Bernouillaansche coefficiënten voorstellen.

a. Lage temperaturen: Schrijven we van de ontwikkeling (9) slechts den eersten term op, dan kunnen we daarin $x = \frac{\theta_0}{T}$ stellen met θ_0 volgens Suppl. No. 30*a* verg. (18*a*) of (18*b*). Dit geeft

$$S = \alpha M^3 V^2 T^3, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

als M het moleculairgewicht voorstelt, en α eene met de constanten h en k van Planck en het Avogadro'sche getal samenhangende constante is.

Volgens (11) nadert de entropie bij constant gehouden volume tot 0 voor $T = 0$, en wel evenredig aan T^3, wat met (2) in overeenstemming is. Dit laatste zou niet het geval geweest zijn, indien hier niet (zie Suppl. No. 30*a* § 4*c*) de nulpuntsenergie was ingevoerd, vergel. H. Tetrode, Physik. ZS. 14 (1913), p. 214.

β. Hooge temperaturen: In de ontwikkeling voor hooge temperaturen slechts den eersten term, die eene afwijking van de aequipartitiewetten aangeeft, behoudende vindt men:

$$S = -\frac{3Nk}{2}\ln\frac{8}{3}\frac{\theta_0}{T} + 4Nk + \frac{16Nk}{1575}\frac{\theta_0^2}{T^2}. \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

of

$$S = Nk\left\{\frac{3}{2}\ln\beta MTV^{2/3} + 4 + \frac{1}{700}(\beta MTV^{2/3})^{-2}\right\} \quad . \quad . \quad (14)$$

met β eene met h, k en N samenhangende constante.

De additieve constante $Nk(4 + \frac{3}{2}\ln\beta M)$, waarmede de „chemische constante" samenhangt, komt overeen met de door Tetrode l.c. zonder aanname eener nulpuntsenergie daarvoor gevonden uitdrukking.

b. Uit (11), resp. (14) is de entropie van de moleculaire hoeveelheid van een *ideaal mengsel*, indien we daarbij evenzeens van moleculaire rotaties en intramoleculaire bewegingen afzien, gemakkelijk af te leiden als men ook bij afwijking van de aequipartitiewetten de stelling van Gibbs, dat de entropie van een dergelijk mengsel verkregen wordt door voor elk der componenten de entropie te berekenen alsof deze alleen in het door het mengsel ingenomen volume

aanwezig was, en de aldus verkregen waarden te sommeeren, als geldig aanneemt. Men vindt dan:

α. voor *lage temperaturen*

$$S = \alpha T^3 V^2 \Sigma \frac{M_1^3}{c_1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

β. voor *hooge temperaturen*, den eersten term, die eene afwijking van de aequipartitiewetten aangeeft, behoudende:

$$S = Nk \left\{ \frac{3}{2} \ln \beta T V^{2/3} + \frac{3}{2} \Sigma c_1 \ln M_1 - \Sigma c_1 \ln c_1 + 4 + \right.$$
$$\left. \frac{1}{700} (\beta T V^{2/3})^{-2} \cdot \Sigma c_1^{7/3} M_1^{-2} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Laten we bij constant volume de temperatuur voortdurend dalen, dan begint bij voldoend lage temperatuur (bij dichtheden van de grootte-orde van de normale eerst bij extreem lage temperaturen, vergel. Suppl. N°. 30*a* § 5*b*) zich eene positieve afwijking van de aequipartitiewaarde te ontwikkelen. Deze afwijking bewerkt ten slotte dat ook voor een mengsel de entropie, in plaats van $-\infty$ te worden, blijkens (16) evenredig aan T^3 tot 0 nadert.

Plantkunde. — De Heer Went biedt een mededeeling aan van den Heer Dr. A. H. Blaauw: „*De primaire photogroeireactie en de oorzaak der positieve krommingen van Phycomyces nitens.*"

(Mede aangeboden door den Heer Moll).

Talloos zijn de onderzoekingen omtrent de krommingsbewegingen, die planten uitvoeren, wanneer van ééne zijde energie wordt toegevoerd in den vorm van licht of warmte, of wanneer men organen van planten uit dien stand brengt, welken zij van nature ten opzichte van de zwaartekracht innemen.

Het onderzoek van deze „tropistische" bewegingen is vooral in de laatste jaren met grooter nauwkeurigheid voortgezet, nadat sinds 1908 gebleken was, dat het voor het begrip van deze krommingsverschijnselen noodzakelijk is *van bepaalde hoeveelheden energie* het effect na te gaan. Maar terwijl daarmee steeds meer gegevens verzameld werden omtrent het krom worden van organen als effect van een éénzijdige inwerking van energie, bleef des te meer daarbij achterstaan de studie van het effect der energie, wanneer deze niet ongelijkzijdig, maar radiair symmetrisch aan die organen wordt toegevoerd. Het optreden van krommingen bij ongelijkzijdige inwerking van krachten, is een zoo in het oog loopend verschijnsel, dat het wel te

begrijpen is, dat aan de studie van de krommingen veel meer aandacht is geschonken, dan aan verschijnselen, die optreden, wanneer die hoeveelheden energie radiair symmetrisch aan plantenorganen worden toegevoerd. En toch is het feitelijk natuurlijker éérst te onderzoeken, welken invloed de energie, bijv. licht en warmte, op een orgaan uitoefent, wanneer zij rondom gelijkmatig op dat orgaan inwerkt, om dan pas dáárna als een bijzonder geval na te gaan, wat er gebeurt, wanneer die energie nu eens niet gelijkmatig, maar in het bijzonder van een bepaalde zijde de plant bereikt.

Daar het nu een zeer belangrijk en bekend verschijnsel is, dat de plant op eene opvallende en aan vaste regels gebonden wijze reageert op die ongelijk toegevoerde energie, daar was het haast niet te denken, dat de plant ook niet een duidelijke reactie zou uitvoeren in het meer algemeene geval, waarbij de energie radiair symmetrisch inwerkt. Bij die gelijkzijdige inwerking was dan wel geen opvallende kromming meer te verwachten, maar het zou mogelijk zijn, dat de eventueele reactie zich niet enkel zou beperken tot zekere moeilijk aantoonbare chemische veranderingen in de cellen, maar zich ook meer uiterlijk en goed meetbaar in een wijziging van den groei zou doen gelden.

Na vroegere onderzoekingen over eenzijdig toegevoerd licht, scheen het me later na bovenstaande overwegingen wenschelijk geen verder oordeel te vormen over de waarde en het wezen van krommingsreacties, voordat nader onderzocht was op welke wijze een groeiend orgaan reageert, wanneer licht of warmte of centrifugaalkracht gelijkzijdig in bepaalde hoeveelheid op dat orgaan inwerkt. Over de eerste resultaten van een dergelijk onderzoek betreffende het licht moge hier het een en ander worden meegedeeld.

De sporangiendragers van *Phycomyces* heb ik om verschillende redenen in de eerste plaats gekozen als voorwerp van onderzoek. De belangrijkste reden daartoe is, dat het wel aangewezen was, om eerst den invloed van licht na te gaan op één enkele cel en pas daarna dezelfde verschijnselen te onderzoeken bij veelcellige organen als stengel en wortel van de hoogere planten.

Voor de inrichting tot het bereiken van een constante temperatuur, voor de wijze van kweeken en verdere bijzonderheden wordt hier verwezen naar de latere, uitvoerige beschrijving. Slechts zij hier vermeld, dat de schimmel werd gekweekt in dezelfde constante temperatuur, waarbij ook later de proef werd uitgevoerd. En tijdens de proeven bleef die temperatuur tot op $^1/_{50}{}^\circ$ C. constant. Het bleek me, dat o. a. een snelle stijging van de temperatuur van bijv. slechts $^1/_{10}{}^\circ$ C. al een aanzienlijken invloed kan uitoefenen op de groei-

snelheid van den sporangiendrager, zij het ook gedurende enkele minuten. Men merkt n.l. op, dat bij de geringe, maar plotselinge stijging van $^1/_{10}°$ C. voor een oogenblik de groeisnelheid wel 25% geringer kan worden, om pas daarna weer te stijgen tot een normale snelheid. Het is dan zeker niet de temperatuur zelve, die direct op den groei werkt, maar waarschijnlijk een kortdurende wijziging in den vochtigheidsgraad van de atmosfeer om het plantje. Uitvoeriger hoop ik later hierop terug te komen. Hoofdzaak is het hier er op te wijzen van hoeveel belang het is bij dergelijke proeven een hooge mate van constantheid te bereiken.

Voor de proeven worden gebruikt sporangiendragers, die drie à vier c.M. hoog zijn. Het is uit het onderzoek van Errera (*Bot. Zeitung* 42^ei *Jahrg.* 1884) bekend, dat zij dan in een stadium zijn gekomen, waarin ze een maximalen en ten naaste bij constanten groei bezitten.

De sporangiendrager, die voor de proef gebruikt wordt, bevindt zich in het centrum van een kastje, dat dus op een zeer constante temperatuur blijft en waarin de atmosfeer een hoogen graad van vochtigheid bezit, welke gedurende de proef volkomen dezelfde blijft. De groei wordt waargenomen door een dubbelen wand van dik glas bij 40-malige vergrooting met een kijker, die buiten het kastje kan worden opgesteld. Het licht voor de waarneming wordt geleverd door een zwakke, roode lamp, die enkel tijdens de waarneming, dus zoo kort mogelijk, wordt ingeschakeld, en waarvan het matte licht eveneens door een dubbelen glaswand vallend, het plantje als een silhouet tegen een rooden achtergrond doet afsteken. De belichting van het centraal geplaatste plantje geschiedt door van boven het licht te laten vallen door een dubbelen glaswand. Terwijl verhinderd wordt, dat het plantje rechtstreeks door dit licht van boven wordt bestraald, valt het licht eerst op 8 spiegeltjes, die in een hoek van 45° ten opzichte van de stralen op gelijke afstanden in een krans rondom den centralen sporangiendrager opgesteld zijn. Op die wijze ontvangt de sporangiendrager radiair symmetrisch van 8 zijden een gelijke belichting. Om verschillende redenen — later uitvoeriger te vermelden — voldeed deze opstelling het best.

Steeds wordt vóór de belichting door enkele waarnemingen om de 5 à 10 min. de groei van den betreffenden sporangiendrager bepaald. Terwijl de variatie van den groei der verschillende sporangiendragers aanzienlijk is, is de groei van eenzelfden drager in opeenvolgende minuten zeer gelijkmatig, vooral als men bij de gevonden cijfers bedenkt, dat bij kort opeenvolgende waarnemingen de waarnemingsfout tamelijk groot kan zijn, daar steeds bij zwakke, roode

belichting vrij vlug moet worden afgelezen. De getallen van den groei in het donker komen goed overeen met die van ERRERA. In de eerste reeks proeven met achtzijdige belichting bij 22° C. werden meest getallen gevonden, die beneden den maximalen groei volgens ERRERA lagen, bij de latere proeven met eenzijdige belichting bij 18.3° C. werd, nadat ook de wijze van kweeken eenigszins gewijzigd was, meestal een bedrag gevonden, dat overeenkomt met de door ERRERA gevonden waarden tijdens den maximalen groei. Meer echter dan op het absolute getal van den groei kwam het aan op de relatieve veranderingen, die de groei mogelijk zou ondergaan.

Bij de eerste proeven werd het plantje via de spiegeltjes van *elk* der 8 kanten bestraald met 14 M.K. gedurende 15 sec., dat is 8 × een hoeveelheid, die, wanneer ze slechts van 1 spiegeltje was gekomen, een duidelijke kromming zou hebben bewerkt. Op een dergelijke bestraling van een groeiende cel volgt een zeer frappante reactie van den groei. Deze reactie is des te duidelijker naarmate men de waarnemingen na het belichten sneller op elkaar laat volgen; daarom werd na belichting zooveel mogelijk om de twee minuten waargenomen. Er valt dan op te merken:

1°. dat direct na de belichting de groei nog gedurende ongeveer 3 min. dezelfde blijft.

2°. dat na ± 3 min. de groei op eens sterk toeneemt, om $4^1/_2$ à 8 min. na de belichting een maximum te bereiken, dat bij deze hoeveelheid licht gewoonlijk niet minder dan 2 à 3 maal de normale groeisnelheid bedraagt.

3°. dat daarna de groeisnelheid weer daalt om 7 à 16 min. na de belichting weer de normale waarde te bereiken,

4°. dat echter dikwijls de snelheid daarop nog 10 à 30 % beneden de normale waarde daalt gedurende eenige minuten, om daarna weer geheel normaal te worden.

Dit is het kort résumé van de reactie, die deze groeiende cellen uitvoeren na bestraling van een bepaald quantum licht van de bovenvermelde hoeveelheid en er was er onder de tientallen cellen, die ik op die wijze onderzocht, geen enkele, die niet duidelijk deze merkwaardige sterke reactie vertoonde. Ook trad het verschijnsel bij langzaam groeiende en bij zeer snel groeiende cellen gelijkelijk op.

Uit deze serie proeven worden hier kortheidshalve alleen een paar voorbeelden gegeven in tabel I, II en III, waarvan de derde bovendien in fig. 1 graphisch is voorgesteld. Neemt men niet om de twee minuten waar, maar met lange tusschenpoozen, dan zou de reactie niet zoo opvallend uitkomen, terwijl bij waarnemingen met nog korter tusschenpoozen dan twee minuten voor het groeimaximum

TABEL I.

Om 2 uur 38¾ van 8 kanten belicht met 14 MK. 15 sec.

Tijd van Waarneming	Stand van het Sporangium één schaaldeel = 49μ	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen
2 uur 32½	48½	
		0.88
40½	55¼	
		0.88
42½	57	
		2.00
44½	61	
		2.25
46½	65½	
		1.00
48½	67½	
		0.75
50½	69	

TABEL II.

Om 4 u. 32 met ± 14 MK. 15 sec. verlicht van 8 kanten.

Tijd van waarneming	Stand van het Sporangium. één schaaldeel = 49μ	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen
4 uur 15	25	
		0.87
22½	31½	
		0.88
31	39	
		1.00
33	41	
		0.80
35½	43	
		1.83
37	45¾	
		1.50
38½	48	
		1.33
40	50	
		1.00
41½	51½	
		0.67
43	52½	
		0.58
46	54¼	
		0.55
51	57½	
		0.81
55	60¾	

TABEL III.

Een exemplaar met zwakken groei om 2 uur 52 met 14 MK. 15 sec. verlicht van 8 kanten.

Tijd van waarneming.	Stand van het Sporangium één schaaldeel = 49μ	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen.
2 u. 39 1/2	39	
		0.36
50 1/2	43	
		0.33
52	Belichting	
		0.40
53 1/2	44	
		0.50
56	45	
		0.75
58	46	
		0.75
3 u. —	47 1/2	
		0.50
2	49	
		0.50
4	50	
		0.35
7	51 1/2	
		0.38
12	53 1/4	
22	57	

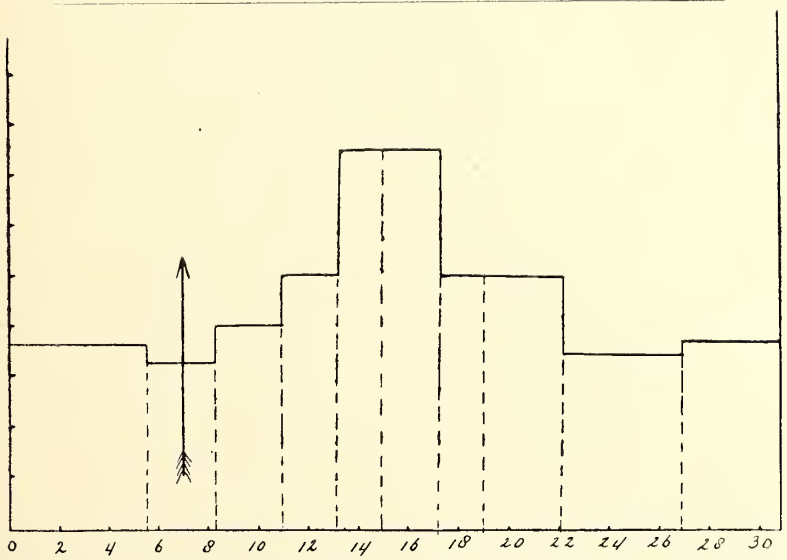


Fig. 1. Graphische voorstelling van een geval van positieve photogroeireactie (Tabel III). De pijl geeft het moment aan, waarop 15 sec. met $\pm$ 14 M.K. van 8 kanten werd belicht. De abscis geeft den tijd in minuten, de ordinaat de verhouding der groeisnelheden.

gedurende zeer korten tijd wellicht een nog iets hooger cijfer zou te vinden zijn, dan hier bij waarneming om de twee min. werd opgeteekend.

Wordt de cel met dezelfde lichtsterkte 4 maal korter belicht, dan treedt eveneens altijd duidelijk groeiversnelling op, maar deze bereikt een iets minder hooge waarde, ongeveer $1^1/_2$ à 2 maal de normale; wordt 4 maal sterker en 4 maal langer, dus met 16 maal meer licht bestraald, dan stijgt de groei lang niet zoo sterk als bij de geringere belichting en bereikt een waarde van $1^1/_3$ à $1^1/_2$ maal de normale. Terwijl uitvoeriger en meer nauwkeurig deze proeven worden voortgezet om eenerzijds te bepalen, bij hoe weinig licht nog een meetbare groeireactie optreedt en anderzijds na te gaan, wat er verder gebeurt bij veel grooter hoeveelheid licht, was het hier mijn bedoeling alleen verslag te geven van het feit, dat de groei van de cellen met een scherp geaccentueerde reactie antwoordt op de bestraling met een zekere hoeveelheid licht, een reactie, die het typische karakter draagt van wat men tot nu toe in de botanische literatuur onder een prikkelreactie verstaat. Deze reactie van den groei op het licht zou ik den naam willen geven van *photo-groeireactie*, maar met het oog dáárop, dat vele nog niet ontlede verschijnselen, waarbij licht op groei of habitus invloed uitoefent, ook onder dien algemeenen naam zou kunnen vallen, wil ik ter voorkoming van verwarring deze reactie als *primaire photogroeireactie* onderscheiden. In geval van een groeiversnelling kan dan van positieve, bij groeivertraging van negatieve photogroeireactie gesproken worden.

Over het bestaan van een dergelijke scherp omlijnde reactie is uit de literatuuropgaven vrijwel niets af te leiden, althans is de heerschende opvatting omtrent den invloed van licht op groei geheel met deze feiten in strijd. Allereerst wat betreft den positieven of negatieven invloed van het licht. De algemeene opinie, door tal van feiten gesteund, is deze, dat het licht in het algemeen een vertragenden invloed op den groei uitoefent. Men vindt in Pfeffer's *Pflanzenphysiologie* (2e *Aufl.* 1904, *Bd.* II. *blz.* 108) naar aanleiding van de vroeger gevonden feiten die opvatting aldus geformuleerd: „Innerhalb der zulässigen Lichtgrenzen wird, so weit bekannt, in der phototonischen Pflanze durch Verminderung der Beleuchtung eine gewisse Beschleuniging, durch Zunahme der Helligkeit eine gewisse Verlangsamung der Zuwachsbewegung bewirkt".

In het bijzonder werd dit ook uit de proeven van Vines (*Arb. Würzburg II*, 1878) af te leiden, die om het uur of half uur van de sporangiendragers van *Phycomyces* den groei in daglicht en in het donker

waarnam en in de lichte perioden een iets geringer groei vond, dan in het donker. Zoowel in dit onderzoek als in dat van anderen werd steeds met veel te groote en onbepaalde hoeveelheden licht gewerkt, bovendien werd door de meesten, ook door VINES, intermitteerend geprikkeld, waardoor de invloed van de belichting zich door nawerking ook doet gevoelen in de donkere periode en omgekeerd. Verder is bij VINES de temperatuur zeer wisselend, in sommige proeven bijv. van $22^1/_2°$ C.—26° C.

Terwijl bijna alle vroegere onderzoekers in het licht een geringer groei vonden dan in het donker, wordt in een onderzoek van HELENE JACOBI (*Sitzungsber. d. K. Ak. d. W. z. Wien, Abt. I, Bd.* 120, 1911) melding gemaakt, dat bijv. planten van *Triticum* en *Phaseolus*, die 24 uur tevoren vrij kort belicht waren, iets grooter waren geworden, dan de niet belichte controleplanten. Intusschen wordt in dit onderzoek de groei pas 24 uur later en nog wel met het bloote oog gemeten, terwijl de vochtigheidstoestand en de temperatuur gedurende vele proeven zeer sterk varieerden. In vergelijking daarmee kan het onderzoek van VINES in 1878 haast moderner genoemd worden, daar hij met een kijker werkte, over een vrij constante vochtigheid beschikte en niet 24 uur wachtte met het resultaat af te lezen.

Verder is ook de voorstelling van het karakter der reactie van den groei op het licht in de literatuur in strijd met de hier gevonden feiten. Men vindt daarover bij PFEFFER die opvatting als volgt samengevat (blz. 109): „Selbst bei dem Uebergang von einer hellen Beleuchtung zu voller Finsterniss, oder umgekehrt, wird die Wachsthumsschnelligkeit gewöhnlich nur um 5—30 %, selten um 50 % oder mehr beschleunigt, resp. verlangsamt, und bei schwächerem Beleuchtungswechsel lässt sich eine Reaktion nicht immer nachweisen". PFEFFER geeft dan verder aan, dat niet spoedig, maar langzamerhand een verandering in den groei optreedt en besluit dan: „Neben dieser allmählichen Verschiebung der Wachsthumsschnelligkeit scheint durch einen plötzlichen Beleuchtungswechsel der Regel nach keine auffällige transitorische Reaktion veranlasst zu werden".

Deze opvattingen, waar de thans bij *Phycomyces* aangetoonde photogroeireactie tegenover staat, vinden haar oorzaak in verschillende feiten: dat zeer groote hoeveelheden licht gebruikt werden, waardoor men ver over het optimum heen was; dat zeer lang belicht werd, waardoor de plant zich ten deele reeds weer aan het licht gaat aanpassen; door het te vaak gebruiken van intermitteerende belichting, waardoor het verschijnsel niet werd ontleed, maar gecompliceerd werd; en doordat met te groote tusschenpoozen werd waargenomen, zoodat

de getallen van een mogelijke geaccentueerde reactie in een meer gemiddelde waarde verloren gingen.

Na het aanvullen dezer proeven bij *Phycomyces* hoop ik vervolgens het gedrag na te gaan van stengel en wortel der hoogere planten.

Nadat het hierboven beschreven verschijnsel qualitatief was vastgelegd, was ik natuurlijk benieuwd, in hoeverre deze photogroeireactie in verband kon staan met de bekende phototropie van *Phycomyces*. Om dit na te gaan werd weer met bijv. 14 M. K. gedurende 60 sec. eenzijdig belicht en tegelijk weer met een kijker op het intreden van een kromming en op den groei gelet.

Het bleek toen, dat — uitgenomen het bijzondere geval, dat hieronder beschreven wordt — *nooit een positieve kromming tot stand komt, dan nadat vooraf de beschreven groeiversnelling heeft plaats*

TABEL IV.

Om 1 u. 1½—1 u. 2½ met 14 MK.

60 sec. van één kant belicht.

Tijd van waarneming.	Stand van het sporangium.	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen	Opmerkingen.
1 u. 37½	40	1.07	
51½	55	1.00	
58½	62		
1½—2½	Belichting	0.85	
5½	68	2.00	
7	71	2.00	
9	75	1.20	
11½	78	1.25	
13½	80½	[0.88] *)	Begin pos. kromming.
15½	[82¼]	[0.88]	Toenemende kromming.
17½	[84]	[0.75]	" "
19½	[85½]		

*) Van hier af is het bedrag van den groei door het optreden van de kromming onzeker.

gehad. De positieve photogroeireactie treedt op de gewone wijze na ± 3 min. op — welke reactietijd bij de zwakste belichtingen tot 7 min. kan stijgen —, ze bereikt haar hoogtepunt, daarna daalt de groeisnelheid weer en dan pas wordt een positief phototropische kromming zichtbaar, die al naar de belichtingsomstandigheden meer of minder sterk wordt. Een paar voorbeelden worden in tabel IV en V gegeven.

TABEL V.

Om 3 u. 41—3 u. 42 met 14 M.K. 60 sec. van één kant verlicht.

Tijd van waarneming	Stand van het Sporangium.	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen	Opmerkingen
3 u. 25½	30	1.00	
33	37½		
41—42	Belichting	0.95	
43	47	1.13	
45	49¼	1.50	
47	52¼	1.50	
49	55¼	[1.00]	Begin kromming
51	[57¼]	[0.88]	Duidelijke kromming
53	[59]	[1.00]	Toenemende kromming
55	[61]		" "

Wanneer men bedenkt, dat de stralen, die practisch evenwijdig loopen, op den sporangiendrager stuiten, als op een cilindrische lens, dan kan men van den gang der stralen in het cellichaam zich ongeveer een denkbeeld vormen volgens fig. 2. Men ziet dan, dat de belichting van vóór- en achterkant vrij sterk van elkaar verschilt. Wel treedt door de voor-*helft* evenveel licht als door de achter-*helft*, maar bij het overgroote deel van den achterwand wordt het wandstandig protoplasma vrij wat sterker verlicht, dan dat van den voor-

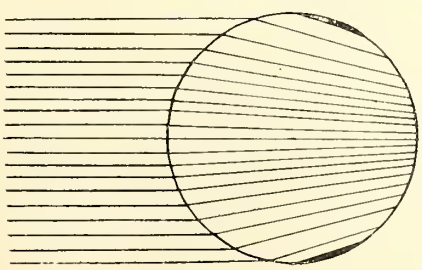


Fig. 2.

wand; in het midden van den achterwand ongeveer tweemaal zoo sterk als in het midden van den voorwand. Bij een niet te sterke en niet te zwakke belichting treedt wel tegelijk na ongeveer 3 min. de photogroeireactie op, maar die groeiversnelling zal aan den achterkant nog wat langer zich doen gelden, dan aan den voorkant en tengevolge daarvan treedt, nadat de cel in haar geheel een zeker maximum heeft bereikt, daarna een kromming op door de werking van die zijde, die het sterkst wordt belicht.

Hoe bij groote hoeveelheden licht de positieve kromming uitblijft en een negatieve kromming optreedt, daarover worden de proeven voortgezet, in verband met hetgeen de photogroeireactie bij gelijkzijdige sterke belichting zal opleveren. Maar mijns inziens is het bovenstaande reeds de verklaring van de positieve phototropie van *Phycomyces* en daarvoor vond ik in de volgende feiten een voldoenden steun.

Er werd n.l. vervolgens nagegaan, wat er geschiedt, wanneer de eenzijdige belichting zwakker gemaakt wordt, zoodat men de benedengrens van de phototropische kromming nadert. Nu moet men volgens bovenstaande opvatting (zie fig. 2) verwachten, dat men

TABEL VI.

Om 3 u. 40 met ± 2½ M.K. 4 sec. van één kant belicht.

Tijd van waarneming	Stand van het Sporangium	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen	Opmerkingen
3 u. 18¾	30		
		0.92	
30¾	41		
		0.96	
37	47		
		1.00	
40	Belichting		
		1.00	
41	51		
		0.88	
43	53		
		1.00	
45¼	55		
		1.00	Begin kromming
47¼	57		
		1.00	Toenemende kromming
49¼	59		
		0.90	Kromming blijft staan
51¼	61		
56¼	65½		Kromming gaat terug.

eindelijk aan een hoeveelheid licht komt, die te gering is, om een verhoogde strekking van den celwand aan den voorkant te bewerken, maar tengevolge van de straalbreking nog juist voldoende is, om aan den achterkant tot een groeiversnelling aanleiding te geven. En dat vindt men inderdaad! Van de verschillende gevallen, die ik hiervan tegenkwam, geeft tabel VI een voorbeeld. (Zie p. 716).

Daarbij wordt dus geen groeiversnelling meer waargenomen; op het tijdstip, dat deze anders zou optreden — dat is bij deze zeer zwakke bestraling na een reactietijd van 5 à 7 min. — heeft alleen een groeiversnelling plaats van het sterkst belichte deel van den celwand en het eenige gevolg is een kromming, die niet sterk wordt en dikwijls eenige minuten later verdwijnt.

Nu ziet men, dat die kromming reeds optreedt bij een zeer geringe hoeveelheid licht ($2^1/_2$ à 10 M.K.S.) en dat deze krommingen, die reeds na 5 à 7 min. optreden en meest niet sterk worden, vroeger niet door mij zijn opgemerkt. Toen werd alleen bij de gevoeligste exemplaren bijv. na 50 M.K.S. nog een kromming gevonden. Dat is de hierboven besproken kromming, die optreedt, nadat zich reeds de groeiversnelling heeft afgespeeld en waarvan de reactietijd op zijn minst 8 à 15 min. bedraagt (bij waarneming met een kijker). Men ziet dus, dat als noodzakelijk gevolg van de photogroeireactie en de straalbreking ook nog zwakke krommingen optreden bij nog geringer licht, die bovendien noodzakelijkerwijze dan ook een iets korter reactietijd hebben.

Terwijl nu bij $2^1/_2$ à 10 M.K.S. deze kleine krommingen zichtbaar worden als bewijs van een nog juist optredende plaatselijke versnelling van de celwandstrekking, treedt bij iets meer licht — of bij dezelfde hoeveelheid, maar bij „gevoeliger" individuen —, een reactie op, die feitelijk ook wel vóóruit verwacht had kunnen worden en die dus achteraf opnieuw een bewijs is voor bovenstaande verklaring van de positieve krommingen van *Phycomyces*. Bij die gevallen, waarvan tabel VII een voorbeeld geeft, is die hoeveelheid licht nu juist voldoende, om bij den voorwand even een groeiversnelling te bewerken. Daar de achterkant sterker bestraald is dan de juist reageerende voorwand, begint dan die achterkant het eerst te reageeren: er treedt na 4 à 5 min. even een zeer zwakke kromming op, na ± 7 min. reageert dan de voorwand mee, de zeer zwakke kromming gaat niet door of verdwijnt zelfs, maar een duidelijke groeiversnelling van de geheele cel valt waar te nemen, en als die groeiversnelling is afgeloopen; dan treedt opnieuw nog even een zeer zwakke kromming in, daar de iets sterker belichte achterwand niet enkel eerder zijn reactie begint, maar deze later ook iets langer

TABEL VII.

Om 4 u. 1½ met ± 2½ M.K. 5 sec. van één kant belicht.

Tijd van waarneming	Stand van het sporangium	Lengtetoename per minuut in schaaldeelen	Opmerkingen
3 u. 42	47½	0.97	
49¼	54½	0.96	
55	60		
1½	Belichting	1.00	
2½	67½	1.00	
4½	69½	1.00	
6½	71½	1.25	Begin kromming
8½	74	1.63	Kromming iets meer
10½	77¼	1.50	Kromming niet verder
12½	80¼	1.10	Kromming terug
15	83	0.80	
17½	85	0.75	Kromming opnieuw
19½	86½	0.83	Zeer zwakke kromming
22½	89		Kromming niet verder

een groeiversnelling viel. Hier wordt dus de phototropische kromming in tweeën gedeeld en ze blijft daardoor beide keeren zeer zwak. Voert men nog wat meer licht toe, dan wordt de reactietijd van voorwand en achterwand vrijwel gelijk en treedt de kromming — en dat is de definitieve phototropische kromming van *Phycomyces* — alleen aan het slot van de groeiversnelling op als uiting van een verschil in groeireactie van voor- en achterwand.

Voorzichtigheidshalve wil ik de draagkracht van boven beschreven opvatting niet verder uitstrekken dan tot de positieve phototropie van *Phycomyces,* maar van deze meen ik, dat hiermee het bewijs is geleverd, dat *het ontstaan van die krommingen het gevolg is van een ongelijke wijziging van den groei van de verschillende kanten der cel, veroorzaakt door een ongelijke belichting dier kanten; dat dus voor dit geval de eenvoudige aloude theorie van* DE CANDOLLE — in het

volhoudt dan de voorwand, die maar juist binnen het bereik van bijzonder tegenover de latere opvatting van SACHS — *weer hersteld is en daarmee ook een theorie over een perceptie van de licht-richting zelve overbodig is.*

Intusschen wil ik hier verder niet generaliseeren, maar enkel afwachten, wat deze onderzoekingen, die in verschillende richting worden voortgezet bij *Phycomyces* en verder bij wortel en stengel van hoogere planten, zullen opleveren. Slechts komt het mij voor, dat voor geen enkel van deze gevallen in de literatuur ooit een afdoend bewijs tegen de theorie van DE CANDOLLE is geleverd.

Tot slot uit ik hier mijn groote erkentelijkheid voor de gelegenheid, mij in TEYLERS Laboratorium verschaft, om deze proeven op ruime wijze te kunnen uitvoeren — en het is meer dan een vorm, wanneer ik reeds hier in het bijzonder den conservator, Jhr. Dr. G. ELIAS, bedank voor zijn steun en belangstelling bij de inrichting van dit onderzoek.

Haarlem, Dec. 1913.

Voor de boekerij der Akademie worden de volgende dissertaties ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer W. EINTHOVEN, namens den Heer P. J. F. A. BATTAERD: „*Verdere graphische onderzoekingen over de acustische verschijnselen van het hart in normale en pathologische omstandigheden.*"

Over den inhoud dezer dissertatie doet de Heer EINTHOVEN een korte mededeeling.

2. door den Heer HENDRIK DE VRIES, namens den Heer W. BOOMSTRA: „*De orthogonale en gelijkzijdige kwadratische oppervlakken in verband met het deelingsprobleem der elliptische functies.*"

De vergadering wordt gesloten.

(8 Januari, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 31 Januari 1914.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 722.

De Voorzitter wijdt een woord van eerbiedige hulde aan de nagedachtenis van het overleden buitenlandsch lid, Sir DAVID GILL, p. 722.

Verslag van de Heeren C. A. PEKELHARING, W. EINTHOVEN en P. ZEEMAN over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken om bericht en raad nopens een bij Z. Exc. ingekomen schrijven van de „Allgemeine Radium-Aktiën-Gesellschaft" te Amsterdam. p. 722.

TINE TAMMES: „De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL." (Medegedeeld door den Heer J. W. MOLL), p. 724.

H. HAGA en F. M. JAEGER: „Over Röntgenogrammen van den Boraciet, verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur"' p. 725. (Met één plaat).

ERNST COHEN en J. C. VAN DEN BOSCH: „De allotropie van antimonium". I. p. 732.

K. MARTIN: „Wanneer is de Indische Archipel gescheiden van de Tethys?" p. 732.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels". XII., p. 734.

JAN DE VRIES: „Bilineaire congruenties en complexen van vlakke algebraïsche krommen," p. 748.

JAN DE VRIES: „Een bilineaire congruentie van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort'," p. 756.

F. M. JAEGER en ANT. ŠIMEK: „Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers." (Aangeboden door de Heeren H. HAGA en H. A. LORENTZ), p. 762.

H. J. BACKER: „Over de nitratie van methylureum." (Aangeboden door de Heeren A. P. N. FRANCHIMONT en P. VAN ROMBURGH"), p. 770.

J. A. HONING: „Kruisingsproeven met Canna indica." (Aangeboden door de Heeren F. A. F. C. WENT en J. W. MOLL), p. 773.

ERNST COHEN: „Allotropie en elektromotorisch evenwicht", p. 779.

L. RUTTEN: „Elephas antiquus Falc. uit de Waal bij Nijmegen". (Aangeboden door de Heeren C. E. A. WICHMANN en MAX WEBER), p. 781.

J. D. VAN DER WAALS: „Het volume der molekulen en het volume der samenstellende atomen", p. 782.

J. J. VAN LAAR: „Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag". (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 793.

PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA: „Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm.". (Vervolg). (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 808.

Z. KAMERLING: „De reguleering van de verdamping bij Viseum album en bij Rhipsalis Cassytha. Een bijdrage tot de kennis van het antagonisme tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende epidermiscellen". (Aangeboden door de Heeren M. W. BEIJERINCK en S. HOOGEWERFF), p. 821. (Met één plaat).

H. KAMERLINGH ONNES en ALBERT PERRIER: „Magnetische Onderzoekingen. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine suseeptibiliteit.", p. 835.

H. J. E. BETH: „De omhullende der osculeerende ellipsen, beschreven door het beeldpunt van een meehanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn." (Aangeboden door de Heeren D. J. KORTEWEG en J. CARDINAAL), p. 838.

E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. XI. Wijziging in den cryomagnetischen toestel van KAMERLINGH ONNES en PERRIER." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 838.

H. KAMERLINGH ONNES en ALBERT PERRIER: „Magnetische onderzoekingen. XII. De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee verschillende toestanden", p. 838.

ALBERT PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES: „Magnetische onderzoekingen. XIII. De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme.", p. 839.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren S. Hoogewerff en F. A. H. Schreinemakers, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene gedrukte uitnoodiging van Rector en Senaat der Rijks-Universiteit te Groningen om vertegenwoordigers der Akademie te zenden bij de plechtige herdenking van het 300-jarig bestaan dier Universiteit op 29—30 Juni en 1 Juli a. s.

Besloten wordt dat, in overleg met de letterkundige Afdeeling der Akademie, die deze uitnoodiging reeds in hare laatste vergadering behandelde, de Akademie zich zal doen vertegenwoordigen door haren Algemeenen Voorzitter en haren Algemeenen Secretaris.

3°. Bericht van 't overlijden den 2/15 Januari j.l. van den Heer Th. Tchernycheff, Directeur van het „*Comité géologique de Russie*" en Secretaris van de „*Société impériale minéralogique de St. Pétersbourg.*"

Is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

4°. Eene circulaire van het Uitvoerend Comité van het „*International electrical Congress*", dat in September 1915 te San Francisco zal bijeenkomen gedurende de daar te houden „*Panama-Pacific international Exposition.*"

Voor kennisgeving aangenomen en ter inzage voor de leden beschikbaar gesteld.

De Voorzitter wijdt een woord van eerbiedige hulde aan de nagedachtenis van het overleden buitenlandsch lid der Akademie, wijlen den grooten sterrenkundige Sir David Gill, die den 23sten Januari j.l. te Londen gestorven is.

Natuurkunde. — De Heer C. A. Pekelharing brengt, mede namens de Heeren W. Einthoven en P. Zeeman, het volgende verslag uit over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken om bericht en raad nopens een bij ZEx. ingekomen schrijven van de „Allgemeine Radium-Aktiën-Gesellschaft" te Amsterdam.

De ondergeteekenden, aangewezen om een praeadvies uit te brengen naar aanleiding van de vraag van Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken, omtrent de wenschelijkheid van het aankoopen van radiumbromide, hebben de eer hierbij aan deze opdracht te voldoen.

Bij de bestrijding van verscheidene ziekelijke aandoeningen bij den mensch, in de eerste plaats van kwaadaardige gezwellen, sarcomen

en carcinomen, is het radium den laatsten tijd zeer sterk op den voorgrond gekomen. De mededeelingen hieromtrent gedaan in het onlangs te Londen gehouden Internationaal Geneeskundig Congres werden onder de belangrijkste van het geheele congres gerekend.

Terwijl in de meeste landen van Europa en in Noord-Amerika het onderzoek naar de geneeskrachtige werking van radium in vollen gang is, zijn de Nederlandsche chirurgen en gynaekologen, wegens de zeer groote kostbaarheid van het radium, nog niet in staat daaraan deel te nemen. Alleen bij de behandeling van huidziekten en van oogziekten, waarvoor slechts een geringe hoeveelheid radium noodig is, heeft het middel hier te lande eenige toepassing kunnen vinden.

De directeuren der chirurgische, gynaekologische en ophthalmologische klinieken aan de drie Rijks-Universiteiten, wier meening wij hieromtrent hebben gevraagd, achten het stellig noodig dat hun een voldoende hoeveelheid radium ter beschikking zal worden gesteld. Evenzoo de voorzitter van de onlangs opgerichte Vereeniging „Het Nederlandsch Kanker-Instituut" (waarvan de Statuten bij Kon. Besluit van 17 Januari 1914, N°. 82 zijn goedgekeurd) de hoogleeraar Dr. Rotgans te Amsterdam, die ons met groote welwillendheid uitvoerige inlichtingen omtrent deze zaak heeft verstrekt.

Het staat nu wel vast, dat bestraling met radium op kwaadaardige gezwellen een zeer belangrijken invloed heeft. Die invloed is echter niet altijd dezelfde, maar schijnt vooral van de hoeveelheid radium die wordt aangewend en van den duur der bestraling af te hangen. Niet slechts een te groote, maar ook een te kleine hoeveelheid kan, in plaats van heilzaam, gevaarlijk zijn. Daaraan schijnt het te moeten worden toegeschreven, dat somtijds ongunstige uitkomsten zijn verkregen en sommige onderzoekers huiverig zijn geworden het middel toe te passen. Maar, zoo heeft de Heer Rotgans het tegenover ons uitgedrukt, alles samen genomen, hij hetgeen de ervaring nu reeds heeft geleerd, is het de plicht van den chirurg te trachten een voldoende hoevelheid radium ter beschikking te krijgen, om lijders aan kanker en andere kwaadaardige gezwellen, die niet meer vatbaar zijn om geopereerd te worden, te behandelen.

Wel is waar wordt in sommige gevallen met Röntgen-stralen hetzelfde bereikt als met radium. Maar daarin kan men geen grond vinden om den aankoop van het kostbare radium onnoodig te achten, vooreerst omdat radium gebracht kan worden in enge holten van het lichaam, waar de Röntgen-buis geen toegang vindt en, ten tweede omdat, de Röntgen-stralen niet langen tijd achtereen kunnen worden aangewend en, bij een te korte bestraling, de gevolgen,

evenals bij het gebruik van een te kleine hoeveelheid radium, schadelijk in plaats van nuttig zouden kunnen worden.

Wij meenen derhalve de Afdeeling der Akademie te moeten voorstellen Zijne Excellentie den Minister aan te raden over te gaan tot den aankoop van radium en dat ter beschikking te stellen van de faculteiten der geneeskunde der drie Rijks-Universiteiten en van de Vereeniging „Het Nederlandsch Kanker-Instituut". De te koop aangeboden hoeveelheid, 600 mgr. $RaBr_2 + 2\,H_2O$, is, volgens de door ons ingewonnen inlichtingen, zeker niet te ruim te achten. Elke der genoemde instellingen zou dan 150 mgr. ontvangen. Over de verdeeling daarvan over de verschillende in aanmerking komende klinieken aan elke Universiteit zouden de faculteiten zelven moeten beslissen.

Mocht door Zijne Excellentie tot den aankoop van radium worden besloten, dan zou onze Afdeeling nader advies kunnen geven omtrent de wijze van contrôle der te leveren hoeveelheid.

C. A. Pekelharing
Amsterdam, 31 Januari 1914. W. Einthoven.
P. Zeeman.

Naar aanleiding van dit rapport wijst de Heer J. K. A. Wertheim Salomonson op de belangrijkheid van de behandeling met Röntgenstralen. Hij zou het beter vinden slechts voor één faculteit en het Kankerinstituut radium aan te schaffen.

De Heer Pekelharing verdedigt nader de conclusie van het rapport, waarop de Heer Wertheim Salomonson opmerkt dat ongetwijfeld ook voor het standpunt der Commissie voldoende te zeggen valt om het rapport te handhaven.

De conclusie van het rapport wordt nu goedgekeurd en een afschrift van het rapport zal, met een begeleidend schrijven, aan den Minister gezonden worden.

Plantkunde. — De Heer J. W. Moll doet eene mededeeling namens Mej. Tine Tammes over: „*De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van* Mendel."

(Deze mededeeling zal niet in het Zittingsverslag der Akademie verschijnen).

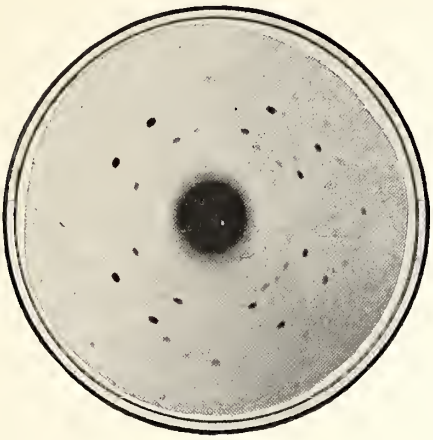


Fig. 2.

Boraciet, bij kamertemperatuur.
Dikte 1,8 mM. Plaatafstand 42,5 mM.

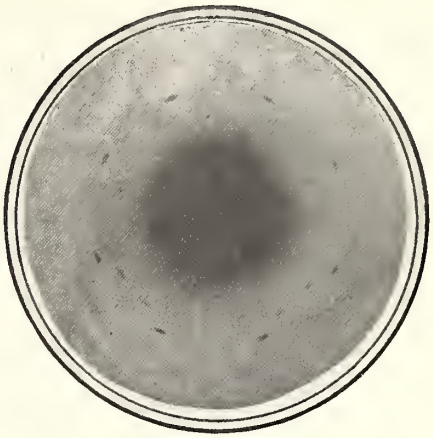


Fig. 3.

Boraciet, bij ruim 300° C.
Dikte 1,0 mM. Plaatafstand 61 mM.

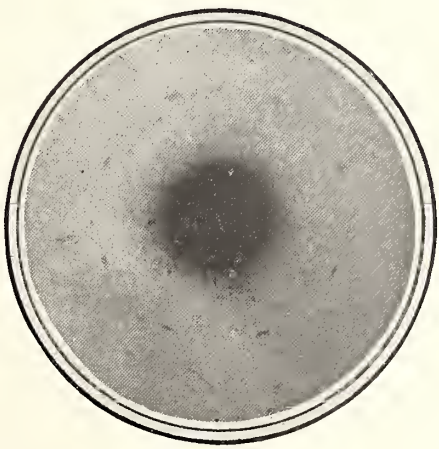


Fig. 4.

Boraciet, in denzelfden stand als fig, 3.
doch bij kamertemperatuur.

Natuurkunde. — De Heer Haga, doet ook namens den Heer F. M. Jaeger eene mededeeling: *„Over Röntgenogrammen van den Boraciet, verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur."*

§ 1. De vergelijking van talrijke fotografische diffractiebeelden, welke volgens de door Laue, Knipping en Friedrich aangegevene methode bij doorstraling van planparallele kristalplaten met behulp van Röntgen-stralen kunnen worden verkregen, heeft meer en meer tot de overtuiging gevoerd, dat de symmetrie dier beelden aan die van het ruimtelijke net beantwoordt, hetwelk aan de molekulaire struktuur van het doorstraalde kristal ten grondslag ligt.

Aldus zal de toepassing dier methode van onderzoek een zeer belangrijk middel kunnen worden, om juist bij polymorfe veranderingen van kristallen, en wel hoofdzakelijk in gevallen van enantiotrope omzetting in de nabijheid der betreffende omzettingstemperatuur, uitsluitsel te geven omtrent de vraag, of daarbij eene verandering der molekulaire structuur optreedt, dan wel of de oorzaak der polymorfie i.c., in eene verandering der opbouwende kristalmolekulen zelve moet gezocht worden.

Meer in het bijzonder scheen ons die kwestie van belang bij de merkwaardige reversibele omzettingen, welke men ontdekt heeft bij enkele kristallen, wier optisch gedrag *niet* in overeenstemming is met de symmetrie hunner uitwendige begrenzing, hunner cohesie-eigenschappen, enz., kortom, met hun geheele kristallografische karakter, en die men daarom reeds sedert lang als „optisch-anomaal" pleegt te onderscheiden. Voornamelijk zijn van deze klasse van mimetische kristallen, sedert de onderzoekingen van Mallard, Klein, e.a., de *boraciet*: $Mg_7 B_{16} O_{30} Cl_2$, en de *leuciet*: $K_2 Al_2 Si_4 O_{12}$, als typische representanten aan te merken.

De boraciet kristalliseert in vormen, welke van zuiver hexakistetraëdrische op geenerlei wijze te onderscheiden zijn; ook de nauwkeurigste goniometrische metingen zijn niet in staat geweest, om eene afwijking van den begrenzingsvorm van een, welke de genoemde symmetrie bezit, vast te stellen. Daarentegen bewijzen de optische onderzoekingen, en evenzoo de corrosie- en oplossingsverschijnselen, welke aan boraciet-kristallen waargenomen zijn, zonder eenigen twijfel, dat het mineraal *niet* regulair is, doch dat de kristallen uit een zeer gecompliceerd systeem van dubbelbrekende lamellen opgebouwd moeten zijn, aan welke lamellen op grond hunner optische eigenschappen hoogstens eene rhombische symmetrie kan toegekend worden, en die elkander op zoodanige wijze doorkruisen, dat het geheel in vorm met een regelmatig kristal zeer nauw overeenkomt. Meer in 't bij-

zonder heeft men met eene polysynthetische aggregatie van zes hemimorfe rhombische individuen te doen, welke volgens de vlakken van het schijnbare rhombendodekaëder vergroeid zijn. Op elk vlak van dezen laatsten vorm kan men onder gunstige omstandigheden in convergent gepolariseerd licht het assenbeeld van een tweeassig kristal waarnemen, welks assenvlak parallel gaat aan de langste diagonaal van elk ruitvormig begrenzingsvlak. Bij temperaturen, welke tusschen 260° en 280° C. gelegen zijn, wordt nu de boraciet plotseling enkelbrekend: hij is dan volkomen regulair geworden, en zijne optische eigenschappen zijn thans ook in overeenstemming met zijn uitwendigen vorm. Bij afkoeling treedt de oorspronkelijke dubbelbreking weder even plotseling op, als zij verdwenen is, en 't kristal is dan weer als optisch-anomaal te beschouwen.

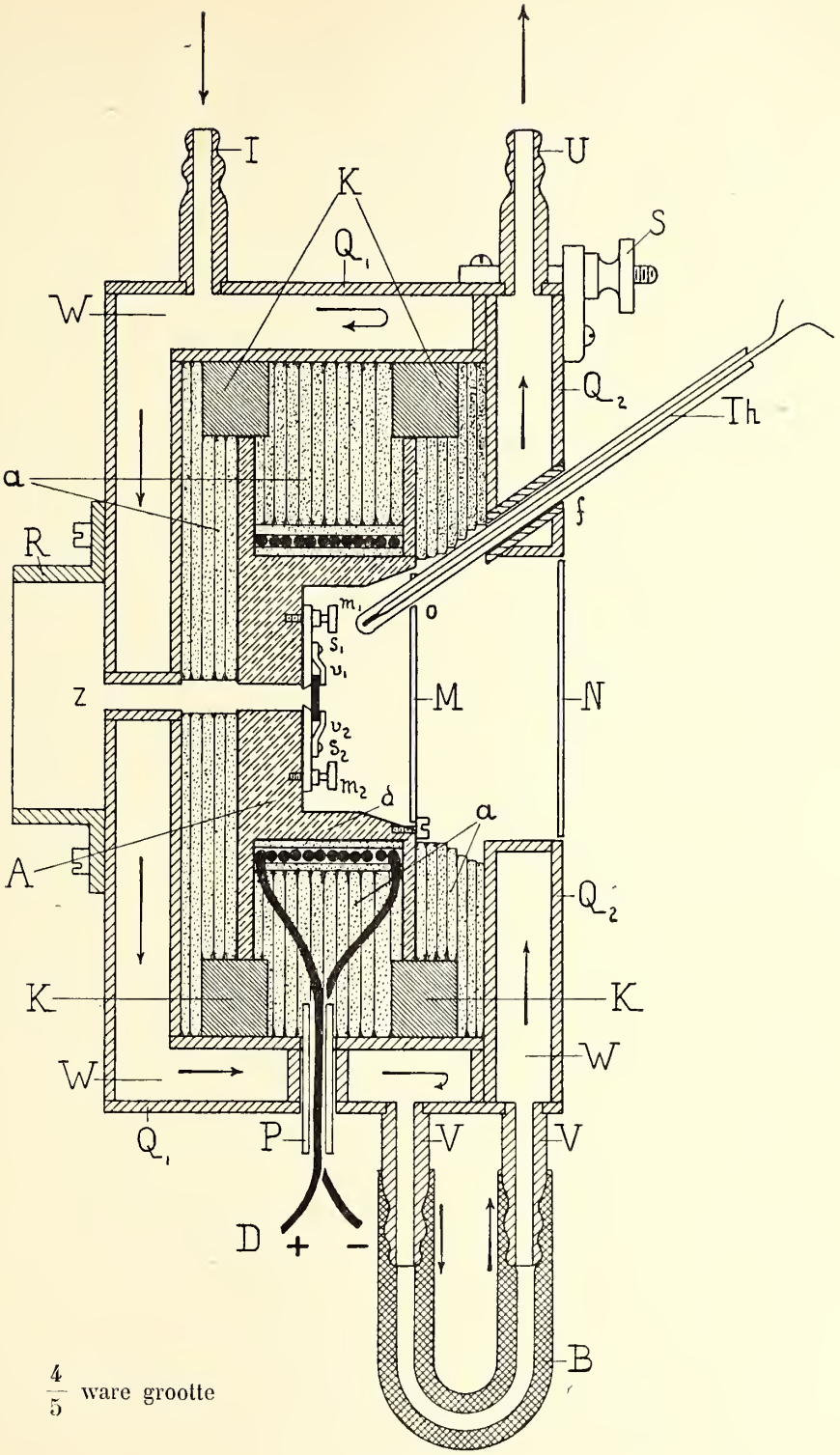
Deze algemeene beschouwingen mogen hier voldoende zijn; wij kunnen thans tot de beschrijving onzer proefnemingen overgaan.

§ **2.** *Het verhittingsapparaat.* Om de kristalplaten zoowel bij hoogere als bij lagere temperaturen te kunnen doorstralen, werd een oven van den volgenden vorm gebouwd.

Uit geelkoper wordt een dubbelwandige doos vervaardigd, welke als mantel den geheelen oven omgeeft, en door een stroom koud water op lage temperatuur gehouden wordt. De holle mantel bestaat uit twee deelen: het eene deel Q_1, draagt een kraag R, welke de bevestiging aan het RÖNTGEN-apparaat mogelijk maakt, en voorts heeft het eene cylindrische doorboring z, welke tot doorlating van den RÖNTGEN-stralenbundel dienen moet. Het water stroomt bij I naar binnen, cirkuleert in de tusschenruimte, en gaat door V en B naar den hollen deksel Q_2, om bij U afgevoerd te worden. De deksel Q_2 wordt met behulp van drie schroeven S op het deel Q_1 bevestigd. Q_2 heeft bij f eene scheeve doorboring, welke ter opname van het thermo-element Th dient.

De verhittingsdraad D, welke uit platina-draad van 0.4 m.M. dikte bestaat, wordt bij P, door porceleinen buizen van den koperen mantel geïsoleerd, naar binnen gevoerd, en door een tweede zoodanige opening vervolgens weer naar buiten. Deze verhittingsdraad is gewonden op een rood koperen kern A [1]), en daarvan geïsoleerd door een dunne laag asbestpapier; de draad is slechts in eene enkele laag gewonden. Deze metalen kern A wordt gecentreerd gehouden door een zestal blokjes van lichtkool K; alle verdere tusschenruimten

[1]) Voor hoogere temperaturen is het aan te bevelen, om deze kern uit nikkel te vervaardigen, of zwaar te vergulden; voor nòg hoogere temperaturen is het *alundum* der Norton Company te *Worchester* (Mass.), U. S. A., een uitstekend materiaal.



$\frac{4}{5}$ ware grootte

Fig. 1.

worden opgevuld met dikke schijven asbest a, welke op de vereischte grootte en vorm zijn afgesneden.

De ovenkern A heeft bij d een wat dunneren wand, en is op de in de figuur aangegeven wijze konisch uitgedraaid, om de zijwaarts uitwijkende RÖNTGEN-stralen in staat te stellen zonder hindernis de fotografische plaat te bereiken. Ten einde in de ovenkamer de gewenschte temperatuur te handhaven, is deze bij M, en evenzoo de mantel Q_2 bij N door een dun aluminiumscherm afgesloten, hetwelk door een koperen ring weggenomen of bevestigd kan worden ; bovendien wordt hierdoor de fotografische plaat tegen verwarming beschermd. Aldus wordt de warmte genoegzaam tegengehouden, terwijl het aluminium aan de RÖNTGEN-stralen geen noemenswaardige hindernis in den weg stelt; deze aluminiumschermen hebben, bij o, eene opening tot doorlating van het thermo-element Th. Het te onderzoeken kristalplaatje is op een afneembaren kristaldrager bevestigd, welke met behulp der knoppen m_1 en m_2, en eene bajonetsluiting onder de schroeven s_1 en s_2, in de ovenkamer kan worden geplaatst; het kristalplaatje wordt op den drager vastgehouden met behulp der metalen veertjes v_1 en v_2. De oven kan maximaal $5^1/_2$ Ampère verdragen, waarmede eene temperatuur van 800° kan bereikt worden.

De verbinding van den oven met het RÖNTGEN-apparaat geschiedde op de volgende wijze. Op een langen, horizontaal geplaatsten ijzeren rail was eene haaksgebogen koperen plaat bevestigd, tegen welks opstaand uiteinde een zwaar looden scherm was opgericht. In de koperen plaat wordt in horizontale richting eene 7 c.M. lange, koperen buis vastgeschroefd, welke naar de zijde van den oven, aan dezen kant van 't looden scherm dus, eene koperen flens draagt, welke vlak afgedraaid is, zoodat zij nauwkeurig loodrecht op de richting van den uittredenden stralenbundel staat. De kraag R van den oven past juist om den rand dezer flens heen. In de koperen buis bevinden zich aan beide uiteinden twee 5 m.M. lange looden cylinders, welke lichtdicht bevestigd zijn; deze cylinders zijn in de richting hunner, nauwkeurig in elkaars verlengde geplaatste cylinder-assen doorboord, zoodat aldus de richting van een 1 m M. breeden bundel RÖNTGEN-stralen als door een vizier, geheel bepaald wordt. Rondom zorgen dikke loodplaten ervoor, dat geene stralen anders dan door het gemaakte kanaaltje kunnen uittreden. De oven wordt nu, terwijl zijne as horizontaal is, met zijnen kraag R over de flens geschoven, en door een halfcylindrisch uitgehold steunstuk, dat op 't horizontaal deel van de bovengenoemde koperen plaat is vastgeschroefd, van onderen gesteund ; een koperdraad, om den ovenmantel heengeslagen, houdt het apparaat stevig op zijne plaats. Natuurlijk dient er nauwkeurig voor gezorgd te worden, dat

de as van den oven, juist in het verlengde van 't stralenkanaaltje gelegen is. De opstelling van de RÖNTGEN-buis, van 't looden scherm, enz., komt in hoofdzaak overeen met die, welke vroeger door den eerste onzer beschreven is[1]).

§ 3. *Het materiaal.* De *boraciet*, welke wij voor onze proeven bezigden, was afkomstig van Sehnde, Hannover; hij bestond uit waterheldere, ietwat blauwgroen getinte, groote kristallen, met den vorm {110}. Daaruit werden plaatjes van 1 m.M. dikte geslepen, loodrecht op de twee-tallige en op de drie-tallige assen.

Voor de hier beschreven proeven kwam alleen het plaatje loodrecht op eene twee-tallige as van het kristal ter sprake; zulk een plaatje is tevens loodrecht op eene *vier*-tallige as van het BRAVAIS'sche ruimte-net.

Het mikroskopisch onderzoek leerde, dat het bedoelde plaatje sterk dubbelbrekend was. Het bezat een uitgesproken lamellairen bouw, en werd tusschen gekruiste nicols in geen enkelen stand totaal duister, — wel zoo hier en daar. De lamellen vertoonden hooge interferentie-kleuren; in convergent-gepolariseerd licht is een assenbeeld van een twee-assig kristal, bijna loodrecht op eene optische as, te zien, met blijkbaar de voor rhombische kristallen typische dispersie.

Verhit men het kristalplaatje in den elders alreeds door een onzer beschreven mikroskoop-oven, waarbij het plaatje door de soldeerplaats van het thermo-element gedragen wordt, dan gaan de polarisatiekleuren tusschen gekruiste nicols allengs over violet naar geel, groen, blauw en grijs; vervolgens wordt bij 266° C. het gezichtsveld *plotseling* geheel duister. Bij afkoeling komt bij 245° C. even plotseling weder de dubbelbreking terug; *merkwaardigerwijze verkrijgt men daarbij ongeveer denzelfden lamellenbouw terug, als die, welke vóór de verhitting aanwezig was.*

Men kan de proef naar willekeur herhalen; *zeker is 't, dat bij onze proeven eene verhitting op ruim* 300° *C. steeds den enkelbrekenden vorm moet geleverd hebben, terwijl de dubbelbrekende bij afkoeling op kamertemperatuur ook steeds teruggekeerd moet zijn.*

§ 4. De proefnemingen werden nu zóódanig verricht, dat eerst eene RÖNTGEN-opname werd gedaan buiten den oven, bij kamertemperatuur. Vervolgens werd 't plaatje in den oven bevestigd, deze op 300° C. verhit, een uur op deze temperatuur gelaten, en eerst dàn de bedoelde opname gedaan. Wanneer de oven geheel was afgekoeld, werd vervolgens eene derde opname gemaakt, met het plaatje in den oven, en wel in denzelfden stand als tijdens de ver-

[1]) H. HAGA, Ann. d. Physik (4). **23**. 439, 440, (1907).

hitting. De bestralingstijd wisselde tusschen 2 en 3 uren, hetgeen bij gebruik van een versterkingsscherm voldoende bleek; de oventemperatuur werd met behulp van het thermo-element *Th* gecontroleerd. In het volgende worden de door ons verkregen resultaten meegedeeld.

Beschouwen wij eerst figuur 3; deze geeft het beeld weer, dat verkregen werd bij 300° C. Het plaatje, dat 1 m.M. dik was, bevond zich op 61 m.M. afstand van de fotografische plaat. Ondanks de omstandigheid, dat de normaal op 't plaatje niet geheel en al met de normaal op 't kubusvlak samenviel, is toch direkt te zien, dat de figuur eene *vier*tallige symmetrie-as bezit, gelijk die in elk der drie, in 't regulaire stelsel mogelijke BRAVAIS'sche ruimte-netten aanwezig moet zijn.

De figuur 4 is het beeld, dat bij denzelfden stand van hetzelfde plaatje verkregen werd, nadat de oven op kamertemperatuur was afgekoeld. Het beeld is aan dat der fig. 3 op bedriegelijke wijze analoog, maar is toch, daarvan *verschillend*. Meer in het bijzonder moge op de volgende punten van verschil de aandacht gevestigd worden: 1°. in de quadranten rechts-boven en links-beneden vindt men in den binnensten vlekkengordel *drie* vlak bijeengeplaatste vlekjes, terwijl op diezelfde plaats in de beide andere quadranten slechts *twee* zulke vlekjes te vinden zijn; 2°. is vooral in fig. 2 duidelijk zichtbaar, dat de, in de twee uiterste bogen liggende vlekjes, aan de beide uiteinden van de vertikale deellijn der figuur dus, telkens *vijf* vlekken liggen tusschen de twee donkere uitersten, van welke vijf dan de middelste, in de vertikaallijn gelegene, het donkerste zijn; daarentegen liggen er in de, aan de uiteinden der horizontale deellijn beantwoordende uiterste bogen, tusschen elke twee donkerste vlekken, circa *negen* van zulke vlekjes, van welke de middelste de donkerste is, en door twee andere, vlak daarbijliggende geflankeerd wordt. Op het oorspronkelijke negatief der afbeelding 4 was dit reeds te erkennen; beter nog in de figuur 2, welke eene opname weergeeft van een boracietplaatje, 1,8 m.M. dik, doch slechts op 42,5 m.M. afstand van de fotografische plaat. Ondanks de omstandigheid, dat ook dit plaatje niet precies loodrecht op een kubusvlak geslepen was, is toch het zooeven gezegde duidelijk te erkennen. Een ander verschil van fig. 3 en 4, dat echter geene betrekking heeft op het verschil in talligheid der symmetrie-as, is dit, dat in fig. 4 (en ook in fig. 2), in den derden ring telkens twee vlekken liggen, die in fig. 3 geheel ontbreken. Op grond van die afwijkingen nu, moet men wel besluiten, dat, hoe bedriegelijk deze figuren 2 en 4 ook op de fig. 3 gelijken, zij slechts eene *twee*-tallige symmetrie-as bezitten; en 't is, in aan-

merking genomen het feit, dat de symmetrie der opbouwende lamellen volgens de meeste onderzoekers als rhombisch beschouwd moet worden, dus wel zéér waarschijnlijk, dat die twee-tallige symmetrie-as ook inderdaad aan eene molekuulgroepeering met rhombische symmetrie beantwoordt. In elk geval aan een rhombisch ruimte-net, dat vrij dicht aan eene regulaire groepeering nabijkomt; gelijk reeds gezegd werd, kan men langs goniometrischen weg geene afwijkingen van den uitwendigen vorm, van dien van een volkomen regulair kristal vaststellen. Het Röntgenogram verraadt echter die afwijking wèl, al is het dan ook slechts door kleine verschillen, terwijl eene bedriegelijke gelijkenis met regulaire symmetrie voorhanden blijft. Dit feit bewijst, hoezeer bij problemen dezer soort, in vele gevallen de methode der doorstraling met RÖNTGEN-stralen, van grootere waarde zal blijken te zijn, dan de tot dusverre gebruikelijke methoden van kristallografisch onderzoek. [1])

§ **5.** De in het bovenstaande beschreven proefnemingen bewijzen derhalve dat door verhitten op 266° C., tegelijk met het optisch isotroop-worden van den boraciet, eene verandering in zijne molekuulgroepeering optreedt. De vraag, of de dimorfie van den boraciet samenhangt met eene verandering in zijne molekuul*groepeering*, is op grond van het bovenstaande, ongetwijfeld in bevestigenden zin te beantwoorden.

Het doet er bij die kwestie weinig of niet toe, of het verkregen fotografische beeld misschien uitsluitend beantwoordt aan de werking van ééne soort der het boracietmolekuul samenstellende bestanddeelen. Immers al die chemische atomen vormen de bouwsteenen voor telkens één ruimte-net, en alle die in elkander geplaatste netten moeten òf kongruent, òf in symmetrie gelijk, en overigens gelijkvormig met rationale verhoudingen hunner lineaire afstanden zijn; en zij moeten dat ook steeds blijven, indien de groepeering eene kristallografisch-mogelijke zal kunnen zijn. Derhalve gelden de veranderingen voor één dier netten, ook steeds voor alle andere, en zal het aan geene bedenkingen onderhevig zijn, om uit het Röntgenogram

[1]) Opmerkelijk is ook het *granulaire* karakter van het beeld der centrale vlek bij deze fotografieën: dit wordt, zooals de proefneming leerde, veroorzaakt door de aanwezigheid van de op den weg der RÖNTGEN-stralen geplaatste aluminiumschermen *M* en *N*. Zonderling is de min of meer regelmatige *zes*hoekige of *zes*stralige vorm der centrale vlekken. Ook met behulp van een 1.55 m.M. dik aluminiumplaatje alleen, werd bij doorstraling eene zesstralige figuur verkregen. Het is niet onwaarschijnlijk, dat dit feit op eene of andere wijze in verband staat met den oktaëdrischen kristalvorm van het aluminium; wellicht zijn het, aan zes oktaëdervlakken parallele voorkeur-richtingen.

van één hunner, tot de eigenschappen der andere ruimte-netten te besluiten. Anderzijds is het, gezien de relatief geringe verandering daarvan, eenigszins onwaarschijnlijk, dat daarmee niet tevens eene verandering zou gepaard gaan, welke zich binnen het domein van de opbouwende molekulen zelve afspeelt. Immers de dubbelbreking is, óók nog even vóór de omzettingstemperatuur nog zeer sterk, om dan bij 266° C. plotseling geheel te verdwijnen. Het is moeilijk in te zien, hoe eene zóó groote verandering enkel en alleen op rekening te stellen zoude zijn van de slechts blijkbaar geringe wijziging in de molekulaire groepeering. De opvatting, dat een deel, zoo niet het grootste deel der optische eigenschappen der kristallen, op rekening te stellen zou zijn van de anisotropie der molekulen zelve, méér dan van den molekulairen bouw van hun aggregaat, is al meermalen verdedigd, juist omdat zij een aanschouwelijk beeld van het optreden der optisch-anomale kristallen vermag te geven. Het hier verrichte onderzoek heeft weliswaar de medewerking van de groepeering dier molekulen opnieuw in het licht gesteld; maar wellicht is toch in deze richting te zoeken, om het geval te vinden, hetwelk eene definitieve beslissing in den eenen of in den anderen zin eenmaal mogelijk zal maken.

Proefnemingen met den *leuciet*, bij welke de te overwinnen moeilijkheden zeker nòg grooter zullen zijn tengevolge van de hoogere omzettingstemperatuur en de veel trager plaats vindende transformatie, zijn oogenblikkelijk in gang.

Groningen, Januari 1914.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen doet, mede namens den Heer J. C. van den Bosch, eene mededeeling over: „*De allotropie van antimonium.*" *I.*

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering worden opgenomen).

Geologie. — De Heer K. Martin behandelt de vraag, *wanneer de Indische Archipel gescheiden is van de Tethys.*

De tertiaire sedimenten van den Indischen Archipel en van de Philippijnen reiken over 't algemeen van af het eoceene tot in het plioceene tijdvak. Men kan nagaan, hoe gedurende den geheelen tertiairen tijd eene zeer sterke sedimentatie plaats had in het gebied zich uitstrekkende van af Nias over Sumatra en Java naar Timor,

zoowel als over Borneo en Celebes naar de Philippijnen. Deze sedimentatie ging tot in veel jongere tijden voort dan door HAUG werd aangenomen, en alle afzettingen munten door eene opvallende petrographische en palaeontologische overeenkomst uit. Deze is zoo groot, dat men zonder kennis van de vindplaats op 't oogenblik misschien wel in geen enkel geval zal kunnen opgeven, of een of andere serie van versteeningen van Java, Borneo of de Philippijnen afkomstig is, hoewel bij nadere studiën ongetwijfeld lokale verschillen voor den dag zullen komen.

Aangezien de sedimenten buitengewoon dik zijn en hunne afzetting meestal in eene zeer ondiepe zee gebeurde, zooals uit het petrographisch karakter en dat der versteeningen valt op te maken, mag men hieruit concludeeren, dat gedurende het geheele tijdvak eene daling van den Indischen Archipel plaats had. Daarnit volgt echter nog niet, dat deze geosynklinale in samenhang was met de Middellandsche Zee of dat de Tethys in het tertiaire tijdvak nog als verbinding tusschen Europa en den Indischen Archipel bestond. Alléén de studie der faunen kan hieromtrent uitsluitsel geven.

De fauna van het eoceen van Nanggoelan op Java verschilt echter geheel van die uit het tertiair van Europa; wel zijn er enkele verwante vormen, maar toch zijn ook bij deze de verschillen zoo groot, dat wel niemand de bedoelde soorten van Java en Europa zou willen samenvatten. In het neogeen zijn de verschillen nog grooter, zoodat een zeer sterke tegenstelling tusschen de indische en mediterrane fauna dadelijk in het oog valt. Uit een en ander volgt, dat reeds gedurende de vorming der afzettingen van Nanggoelan, die voorloopig aan de basis van het bovenste eoceen geplaatst zijn, het tegenwoordige Java niet meer met de Tethys in verband stond en dit verband is ook later niet weer hersteld.

Waar de eoceene landscheiding gelegen was, kunnen wij nog niet eens gissen, omdat het eoceen van Java een geheel geïsoleerde plaats inneemt. Aangezien het echter ook van het eoceen van Engelsch Indië verschilt, is het wel waarschijnlijk, dat de Javaansche zee zich in oudtertiairen tijd niet zoo ver heeft uitgestrekt als in het jongere tertiair, waar misschien een samenhangende oceaan van af den Indischen Archipel tot aan de kust van Arabië heeft gereikt. Zeker strekte zich in oudmioceenen tijd een dergelijke oceaan tot Cutch uit, terwijl de Roode zee toen nog geen gedeelte van den Indischen Oceaan heeft uitgemaakt.

De neogeene fauna van den Indischen Archipel is minstens even nauw met die van het eoceen van Java als met die van Parijs verwant, en daarom bestaat er niet de minste reden om aan te nemen,

dat de eoceene fauna van Europa naar Indië zou zijn verhuisd, zooals NOETLING meende. Al heeft er misschien voortdurend eene uitwisseling van soorten met naburige streken plaats gehad, dan mag men toch de tertiaire fauna van den Indischen Archipel in haar geheel als autochthoon beschouwen.

(Meer uitvoerig zal dit onderwerp binnen kort behandeld worden in „*Sammlungen des Geologischen Reichs-Museums in Leiden*").

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" XII.

In de vorige mededeeling hebbén wij gezien dat de verzadigingskurve onder eigen dampdruk der temperatuur T_H (het maximumtemperatuurpunt van het binaire stelsel $F + L + G$) of een punt is [fig. 5 (XI)] of een kurve [fig. 6 (XI)]. Wij zullen dit geval thans nader onderzoeken.

Berekent men $\frac{dy}{dx}$ voor deze kurve in het punt H uit (6) en (7) (XI) dan vindt men een oneindig groote waarde. De door H gaande kurve in fig. 6 (XI) en de in H verdwijnende kurve der fig. 5 (XI) raken dus in H aan de zijde BC. Wij nemen nu eene iets lagere temperatuur dan T_H. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk eindigt dan in twee punten n en h aan verschillende zijden van en zeer dicht bij H. [Men denke zich n en h in fig. 4—6 (XI) zeer dicht bij H.] Daar de verzadigingskurve onder eigen dampdruk in H aan BC raakt, zal de raaklijn in n en die in h aan de door deze punten gaande kurve nog bijna evenwijdig aan BC zijn.

Daar de evenwichten F + vloeistof n + damp n_1 en F + vloeistof h + damp h_1 slechts zeer weinig van elkaar verschillen, zullen, bij toevoeging van een derde stof, de perspectievische concentraties S en S_1 (zie vorige mededeeling) voor beide stelsels ook bij benadering gelijk zijn. Is dus in het eene evenwicht $S > S_1$ dan is dit ook in het andere het geval. Hetzelfde geldt natuurlijk ook voor $S < S_1$. Wij onderscheiden nu, naar gelang de stof F bij smelten uitzet of inkrimpt, twee hoofdgevallen.

1°. F zet bij smelten uit. ($V > v$). Het punt H ligt dan ten opzichte van F zooals in fig. 4—6 (XI) nl. tusschen F en C, maar dicht bij F; ΔV is negatief tusschen F en H, positief in de andere punten van BC. Uit de ligging van n en h ten opzichte van F volgt dat S en S_1 beide positief zijn. Wij onderscheiden $S > S_1$ en $S < S_1$.

a. $S > S_1$. Daar ΔV in h positief en in n negatief is, zoo volgt uit onze vorige mededeeling, dat de druk langs de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van h uit af- en van n uit toeneemt. In welke richting zal nu deze kurve van h uit loopen? Daar de raaklijn in h ongeveer met BC samenvalt, moet de kurve van h uit of ongeveer in de richting naar n of ongeveer in tegenovergestelde richting gaan. Het eerste vindt men in fig. 5, het tweede in fig. 6 (XI). Om deze richting te bepalen bedenke men dat het veld $L—G$ bij drukverlaging van h naar n schuift, zoodat de druk in deze richting afneemt. Daar de druk langs de verzadigingskurve onder eigen dampdruk ook van h uit af moet nemen, zoo moet deze kurve dus ook van h uit ongeveer in de richting naar n gaan. Zij heeft dus van h uit eene richting als in fig. 5 (XI). Daar de raaklijn in n ongeveer met BC samenvalt, moet de kurve van n uit of ongeveer in de richting naar h of ongeveer in tegenovergestelde richting gaan. Bedenkt men dat het veld $L—G$ bij drukverhooging van n naar h schuift, zoodat de druk van n naar h toeneemt en verder dat de druk langs de verzadigingskurve onder eigen dampdruk ook van n uit moet toenemen, dan ziet men dat deze kurve dus ook van n uit ongeveer in de richting naar h moet gaan.

De verzadigingskurve onder eigen dampdruk heeft dus een vorm als kurve hn in fig. 5 (XI); ze ligt dus dicht bij de zijde BC en verdwijnt bij T_H in het punt H.

b. $S < S_1$. Op overeenkomstige wijze als boven vindt men dat de druk langs de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van h uit toe- en van n uit afneemt. Verder vindt men dat deze kurve in de nabijheid van n en h eene richting moet hebben als in fig. 6 (XI). Daar verder de druk in h grooter is dan in n, zoo moet dus op deze kurve zoowel een maximum- als een minimumdrukpunt liggen. Men krijgt dus eene kurve hn zooals in fig. 6 (XI); deze verdwijnt bij de temperatuur T_H niet, maar vormt eene de zijde BC in H rakende kurve.

2°. F smelt onder volumeafname. ($V < v$). De punten H en H_1 liggen nu niet meer, zooals in het vorige geval, tusschen F en C. Uit het binaire evenwicht $F + L + G$ volgt dat H tusschen F en B ligt; het punt H_1 kan men zich echter zoowel tusschen F en C als tusschen F en B denken. In het laatste geval zou H_1 tusschen F en H liggen en dus zeer dicht bij H; het veld $L—G$ zou in de nabijheid der zijde BC dan uiterst smal zijn, wat alleen in zeer bijzondere gevallen mogelijk is. Wij beschouwen dus alleen het eerste geval: H ligt tusschen F en B en H_1 tusschen F en C.

Neemt men nu twee punten n en h dicht bij H en de bijbe-

hoorende punten n_1 en h_1 dicht bij H_1, dan ziet men dat S en S_1 tegengesteld teeken hebben. Bedenkt men verder dat ΔV tusschen F en H negatief en in de andere punten van BC positief is, dan volgt, op overeenkomstige wijze als boven, dat kurve nh een vorm moet hebben als in fig. 5 (XI). Zij verdwijnt dus bij T_H in het punt H. Wij krijgen dus een diagram als in fig. 5 (XI), echter met dit verschil, dat H nu tusschen F en B ligt.

Beschouwt men de kookpuntskurven van F dan krijgt men diagrammen, zooals fig. 5 en 6 (XI); de pijltjes moeten dan echter in omgekeerde richting wijzen. Wij moeten ons verder het maximumtemperatuurpunt H door het maximumdrukpunt Q van het binaire evenwicht $F + L + G$ vervangen denken. ΔW is negatief tusschen F en Q, positief in de andere punten van BC. Uit de ligging van Q en Q_1 ten opzichte van F volgt dat S en S_1 beide positief zijn. Wij onderscheiden twee gevallen.

a. $S > S_1$. Men vindt dat de kookpuntskurve hn een vorm heeft als in fig. 5 (XI); de pijlen moeten echter in tegenovergestelde richting wijzen. Deze kurve verdwijnt dus bij den druk P_Q in het punt Q.

b. $S < S_1$. De kookpuntskurve hn heeft een vorm als in fig. 6 (XI); de pijlen moeten echter in tegenovergestelde richting wijzen. De kurve verdwijnt dus niet bij den druk P_Q in Q.

Vat men de boven verkregen uitkomsten samen, dan heeft men:

1°. F smelt onder volumetoename. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk verdwijnt bij T-verhooging in H [fig. 4 (XI)] als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof grooter is dan in den damp. Zij verdwijnt niet in H [fig. 6 (XI)], als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof kleiner is dan in den damp.

2°. F smelt onder volumeafname. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk verdwijnt bij T-verhooging in H. [Fig. 5 (XI), waarin echter H tusschen F en B moet liggen].

3°. De kookpuntskurve verdwijnt bij P-verhooging in Q [fig. 5 (XI)] als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof grooter is dan in den damp. Zij verdwijnt niet in Q [fig. 6 (XI)], als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof kleiner is dan in den damp.

Met „concentratie" is hierboven natuurlijk bedoeld de „perspectievische concentratie".

Wij zullen thans de verhoudingen in de nabijheid van het punt H of Q op eene andere wijze afleiden. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk is bepaald door de vergelijkingen (1) (II), als men

daarin $a = 0$ stelt en T constant houdt. Daar $\frac{\partial Z}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}$, enz. voor $x=0$ oneindig groot worden, zullen wij stellen:

$$Z = U + RTx \log x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zoodat alle differentiaalquotienten van U ten opzichte van x eindig blijven. Wij stellen eveneens:

$$Z_1 = U_1 + RTx_1 \log x_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

zoodat voor U_1 hetzelfde geldt. Wij hebben dan:

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} + RT(1 + \log x) \quad ; \quad \frac{\partial Z}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial y} \quad ; \quad \frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{\partial U}{\partial P} = V \quad . \quad (3)$$

en overeenkomstige betrekkingen voor Z_1 en U_1.

De vergelijkingen 1 (II) gaan dan over in:

$$x\frac{\partial U}{\partial x} + (y-\beta)\frac{\partial U}{\partial y} + RTx - U + \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$x_1\frac{\partial U_1}{\partial x_1} + (y_1-\beta)\frac{\partial U_1}{\partial y_1} + RTx_1 - U_1 + \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} + RT(1 + \log x) = \frac{\partial U_1}{\partial x_1} + RT(1 + \log x_1) \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial U_1}{\partial y_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

In de punten H en H_1 van fig. 4—6 (XI) is de druk gelijk P_H, $x = 0$ en $x_1 = 0$; verder stellen wij $y = (y)_0$ en $y_1 = ((y_1)_0$. Voor een punt in de nabijheid van BC op deze verzadigingskurve onder eigen dampdruk is de druk $P_H + dP$, $x = \xi$, $x_1 = \xi_1$, $y = (y)_0 + \eta$ en $y_1 = (y_1)_0 + \eta_1$. In de punten H en H_1 zelf bestaat het binaire evenwicht $F + L + G$; hiervoor geldt:

$$(y - \beta)\frac{\partial U}{\partial y} - U + \zeta = 0 \qquad \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial U_1}{\partial y_1} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waarin de druk gelijk P_H, $y = (y)_0$, $y_1 = (y_1)_0$ en U en U_1 onafhankelijk van x en x_1 zijn.

Wij nemen thans de voorwaarde (6); hieruit volgt:

$$RT \log \frac{x_1}{x} = \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Voor zeer kleine waarden van x en x_1 krijgen wij dus:

$$\log \frac{\xi_1}{\xi} = \frac{1}{RT} Lim \left(\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial x_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

of

$$\xi_1 = K\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

waarin K uit (10) bepaald is.

Wij nemen nu de voorwaarde (7); wij stellen hierin den druk P gelijk $P_H + dP$, $x = \xi$, $x_1 = \xi_1$, $y = (y)_0 + \eta$ en $y_1 = (y_1)_0 + \eta_1$.

Ontwikkelt men beide leden van (7) in een reeks en bedenkt men dat in het punt H voldaan is aan (8), dan vindt men:

$$\left.\begin{aligned} s\,\xi + t\,\eta + \frac{\partial V}{\partial y}\,dP + \tfrac{1}{2}\frac{\partial s}{\partial x}\cdot\xi^2 + \tfrac{1}{2}\frac{\partial t}{\partial y}\cdot\eta^2 + \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial y\,\partial P}\,dP^2 + \frac{\partial s}{\partial x\,\partial y}\,\xi\,\eta + \\ + \frac{\partial^2 V}{\partial x\,\partial y}\,\xi\,dP + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\cdot\eta\,dP + \cdots [\,]_1 \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Hierin zijn $r = \dfrac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ $s = \dfrac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}$ $t = \dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2}$; deze waarden moeten genomen worden, zooals zij zijn in het punt H. Het tweede lid van (12) is door $[\,]_1$ aangegeven; dit beteekent dat men het tweede lid uit het eerste afleidt door ξ, η, s, t enz. door ξ_1, η_1, s_1, t_1, enz. te vervangen. Wij ontwikkelen nu (4) in eene reeks; bedenkt men, dat in het punt H weer voldaan is aan (8) en dat x en x_1 gelijk nul gesteld moeten worden, dan vindt men een reeks die wij in den volgenden vorm schrijven:

$$RT\,\xi + \tfrac{1}{2}\,t\eta^2 - (V - v)\,dP - \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial P} - \frac{\partial v}{\partial P}\right)dP^2 + R + (y - \beta)\,L = 0 \quad (13)$$

In R komen alleen termen voor, die ten opzichte van de reeds neergeschrevene oneindig klein zijn, nl ξ^2, $\xi\eta$, enz. $\xi\,dP$ en $\eta\,dP$ ontbreken. L stelt het eerste lid van (12) voor. Ter vereenvoudiging is (y_0) door y vervangen.

Ontwikkelt men (5) in een reeks dan vindt men:

$$RT\,\xi_1 + \tfrac{1}{2}t_1\eta_1^2 - (V_1 - v)\,dP - \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial V_1}{\partial P} - \frac{\partial v}{\partial P}\right)dP^2 + R_1 + (y_1 - \beta)\,L_1 = 0 \quad (14)$$

Hierin bevat R_1 slechts termen, oneindig klein ten opzichte der reeds voorafgaande; L_1 stelt het tweede lid van (12) voor; $(y_1)_0$ is door y_1 vervangen.

Nu is in het punt H de noemer van (8) (XI) nul, dus:

$$(y_1 - \beta)\,V + (y - y_1)\,v + (\beta - y)\,V_1 = 0.$$

Wij schrijven deze voorwaarde in den vorm:

$$\frac{V - v}{y - \beta} = \frac{V_1 - v}{y_1 - \beta} = \frac{V_1 - V}{y_1 - y} = \mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Wij hebben thans tusschen de vijf veranderlijken de vier betrekkingen (11), (12), (13) en (14). Vermenigvuldigt men (13) met $y -$ en (14) met $y - \beta$ dan volgt:

$$\left.\begin{aligned}(y_1-\beta)\left[RT\,\xi+\tfrac{1}{2}\,t\eta^2-\tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}-\frac{\partial v}{\partial P}\right)dP^2\right]+\ldots=\\ =(y-\beta)\left[RT\,\xi_1+\tfrac{1}{2}\,t_1\eta_1{}^2-\tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial V_1}{\partial P}-\frac{\partial v}{\partial P}\right)dP^2\right]+\ldots\end{aligned}\right\}\quad(16)$$

Men kan aan deze vergelijkingen voldoen door ξ en ξ_1 van de orde dP^2 te nemen en η en η_1 van de orde dP. Uit (12), (13) en (14) volgt dan:

$$t\eta+\frac{\partial V}{\partial y}\,dP=t_1\eta_1+\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\,dP\quad(17)$$

$$t\eta=\left(\mu-\frac{\partial V}{\partial y}\right)dP\quad(18)$$

$$t_1\eta_1=\left(\mu-\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right)dP\quad(19)$$

Deze drie laatste vergelijkingen zijn, zooals men dadelijk inziet, van elkaar afhankelijk. Substitueert men η uit (18) en η_1 uit (19) in (16) dan vindt men:

$$2\,RT\left[(y_1-\beta)-(y-\beta)\frac{\xi_1}{\xi}\right]\xi=a\,.\,dP^2\quad(20)$$

Hierin is $\xi_1:\xi$ bepaald door (11); verder is

$$a=\frac{y-\beta}{t_1}\left(\mu-\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right)^2-\frac{(y_1-\beta)}{t}\left(\mu-\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2+(y_1-\beta)\frac{\partial V}{\partial P}+(y-y_1)\frac{\partial v}{\partial P}+(\beta-y)\frac{\partial V_1}{\partial P}\quad(21)$$

Uit (18) volgt nu:

$$2\,RT\left[(y_1-\beta)-(y-\beta)\frac{\xi_1}{\xi}\right]\xi=\frac{at^2}{\left(\mu-\dfrac{\partial V}{\partial y}\right)^2}\cdot\eta^2\quad(22)$$

Uit (22) volgt nu dat de beschouwde verzadigingskurve onder eigen dampdruk in de nabijheid van het punt H [fig. 4—6 (XI)] een parabool is, die de zijde BC in H raakt. (Uit (18) en (20) volgt de verandering van ξ en η langs deze kurve bij een kleine drukverandering dP.

De beteekenis van a (22) is op de volgende wijze te vinden. Wij stellen de lengte van Cp of Cq [fig. 1 (XI)] door Y, de lengte van het stuk, dat door de vloeistofkurve van het veld $L-G$ van CB wordt afgesneden, door y voor. Men heeft dan:

$$t_0\frac{dY}{dP}=\frac{V_0-v}{Y-\beta}-\frac{\partial V_0}{\partial Y};\quad t\frac{dy}{dP}=\frac{V_1-V}{y_1-y}-\frac{\partial V}{\partial y};\quad t_1\frac{dy_1}{dP}=\frac{V_1-V}{y_1-y}-\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\quad(23)$$

Hierin hebben t_0 en V_0 betrekking op het snijpunt der verzadigingskurve met BC. Wij stellen nu:

$$Y-y=l$$

en berekenen $\frac{dl}{dP}$ en $\frac{d^2l}{dP^2}$. Men bedenke hierbij dat V_0 afhangt van P en Y, V van P en y en V_1 van P en y_1. Als nu de verzadigingskurve van F en de vloeistofkurve van het veld $L - G$ beide door punt H gaan, dan is voldaan aan (15); tevens wordt $V_0 = V$ en $t_0 = t$. Men vindt dan:

$$\frac{dl}{dP} = 0 \quad \text{en} \quad a = t\,(y-\beta)\,(y_1-y)\,\frac{d^2l}{dP^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Substitueert men deze waarde van a in (20), dan vindt men na herleiding met behulp van (13) (XI) en (11)

$$2\,RT\,.\,K\left(1-\frac{S}{S_1}\right)\xi = t\,(y-y_1)\,\frac{d^2l}{dP^2}\,.\,dP^2 \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

en

$$2\,RT\,.\,K\left(1-\frac{S}{S_1}\right)\xi = \frac{t^3\,(y-y_1)}{\left(\mu-\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2}\,.\,\frac{d^2l}{dP^2}\,.\,\eta^2 \,. \quad . \quad . \quad (26)$$

waarin $t > 0$; om in overeenstemming met onze figuren te blijven nemen wij $y - y_1 > 0$.

Wij onderscheiden nu twee gevallen.

1. $1 - \frac{S}{S_1}$ en $\frac{d^2l}{dP^2}$ hebben hetzelfde teeken. Uit (26) volgt dat ξ positief is, zoodat de parabool in H aan BC raakt en verder binnen den driehoek ligt [fig. 6 (XI)]. Dit blijkt ook nog uit (25), daar ξ positief wordt, zoowel voor dP positief als negatief.

2. $1 - \frac{S}{S_1}$ en $\frac{d^2l}{dP^2}$ hebben tegengesteld teeken. Uit (26) volgt dat ξ negatief is. De parabool raakt dus in H aan BC, maar ligt verder buiten den driehoek. Men denke zich dus in fig. 5 (XI) een dergelijke parabool. Alleen haar punt H stelt dan eene vloeistof voor; hare andere punten hebben geen beteekenis.

Uit onze afleiding van $\frac{dl}{dP}$ en $\frac{d^2l}{dP^2}$ in het punt H, volgt:

$$Y - y = \tfrac{1}{2}\,.\,\frac{d^2l}{dP^2}\,.\,dP^2.$$

Nu wordt, zoowel bij drukverhooging als -verlaging, in het punt H van fig. 4—6 (XI) $Y - y$, dus ook $\frac{dl^2}{dP^2}$ positief. Ligt het punt H echter aan de andere zijde van F, dan wordt $Y - y$ en dus eveneens $\frac{d^2l}{dP^2}$ negatief.

Wij beschouwen nu enkele gevallen.

1°. F smelt onder volumetoename. $(V > v)$. $\frac{d^2l}{dP^2} > 0$. S en S_1 positief.

a. $S > S_1$. Uit (26) volgt: de verzadigingskurve onder eigen dampdruk is een parabool, die BC in H raakt, maar verder buiten den driehoek ligt. [fig. 5 (XI)].

b. $S < S_1$. Uit (26) volgt: de verzadigingskurve onder eigen dampdruk is een parabool, die BC in H raakt en verder binnen den driehoek ligt. [fig. 6 (XI)].

2°. F smelt onder volumeafname. $(V < v)$. $\frac{d^2l}{dP^2} < 0$.

Wij nemen weer S en S_1 met tegengesteld teeken.

Als onder 1°. *a*. Men denke zich in fig. 5 (XI) het punt H aan de andere zijde van F, dus tusschen F en B en H_1 tusschen F en C.

Uit (18) volgt dat η met dP van teeken verandert; daar in het punt H de coefficient van dP negatief is, zoo moeten η en dP tegengesteld teeken hebben. De druk neemt dus toe in de richting, waarin η afneemt en omgekeerd. Men ziet dat dit met de richting der pijltjes in fig. 5 en 6 (XI) in overeenstemming is.

Wil men den invloed eener kleine T-verandering op de ligging der door H gaande verzadigingskurve onder eigen dampdruk kennen, dan moet men in de vorige reeksontwikkelingen ook nog termen met dT opnemen. Nu is $U = Z - RTx\,log\,x$ dus $\frac{\partial U}{\partial T} = -H - Rx\,log\,x$ dus in het punt $H\,(x = 0)$ zelf $\frac{\partial U}{\partial T} = -H$.

In het rechter lid van (12) komt dus bij $-\frac{\partial H}{\partial y}\,dT$ en termen met ξdT en ηdT; in het linker lid $-\frac{dH_1}{\partial y_1}\,dT$.

In (13) komt bij $(H - \eta_v)\,dT$; in (14) $(H_1 - \eta_v)\,dT$; ter onderscheiding van de coördinaat η is de entropie van de vaste stof F door η_v aangegeven.

In het eerste lid van (16) komt nu $(y_1 - \beta)\,(H - \eta_v)\,dT$; in het tweede lid $(y - \beta)\,(H_1 - \eta_v)$ bij.

Uit (13) volgt:

$$t\eta = \left(\mu - \frac{dV}{\partial y}\right) dP + \ldots$$

uit (14)

$$t_1\eta_1 = \left(\mu - \frac{dV_1}{\partial y_1}\right) dP + \ldots$$

Daar wij in (16) deze waarden moeten substitueeren blijkt dat wij de andere termen kunnen verwaarloozen. Daar

$$(\beta - y_1)\, H + (y_1 - y)\, \eta_v + (y - \beta)\, H_1 = (y - \beta)\, \frac{\Delta W}{T}$$

is, zoo krijgen wij:

$$2\, RT \left[y_1 - \beta - (y - \beta)\, \frac{\xi_1}{\xi} \right] \xi = a \,.\, dP^2 + (y - \beta) \,.\, \frac{\Delta W}{T} \,.\, dT$$

of na herleiding:

$$2\, RT \,.\, K \left(1 - \frac{S}{S_1}\right) \xi = t\,(y - y_1) \frac{d^2 l}{dP^2} \,.\, dP^2 - \frac{\Delta W}{T}\, dT \quad . \quad . \quad (27)$$

en:

$$2\, RT \,.\, K \left(1 - \frac{S}{S_1}\right) \xi = \frac{t^3\,(y - y_1)}{\left((\mu - \frac{\partial V}{\partial y}\right)^2} \cdot \frac{d^2 l}{dP^2} \cdot \eta^2 - \frac{\Delta W}{T} \,.\, dT \quad . \quad (28)$$

Uit (28) volgt dat niet alleen de verzadigingskurve onder eigen dampdruk, die door H gaat, maar ook die, welke in de nabijheid van H liggen, parabolen zijn.

In punt H van fig. 5—6 (XI) is ΔW negatief, ligt H aan de andere zijde van F, dan is ΔW positief. Uit (28) volgt nu:

ligt de in H rakende kurve buiten den driehoek [fig. 5 (XI)] dan schuift zij bij T-verlaging er binnen [kurve hn in fig. 5 (XI)].

ligt de in H rakende kurve binnen den driehoek [fig. 6 (XI)] dan schuift zij bij T-verhooging er binnen [de gesloten kurve in fig. 6 (XI)] en bij T-verlaging er gedeeltelijk buiten. Men moet zich kurve hn van fig. 6 (XI) dus door een buiten den driehoek liggend stuk hn gesloten denken; dit gedeelte heeft echter geen physische beteekenis.

In fig. 1 zijn door F drie kurven geteekend; Fl is de vloeistofkurve van het veld L—G bij de temperatuur T_F en den druk P_F dus bij het minimumsmeltpunt van F; FK is de kookpuntskurve en Fs de verzadigingskurve onder eigen dampdruk. De beide eerste kurven zijn slechts ten deele geteekend. Wij brengen nu in F aan elk dezer kurven eene raaklijn. Met behulp der formules uit de vorige mededeeling vindt men:

voor de raaklijn aan de vloeistofkurve (Fl) van het veld LG:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_l = - \frac{\left(\frac{x_1}{x} - 1\right) RT + (y_1 - \beta)\, s}{(y_1 - \beta)\, t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

voor de raaklijn (FZ_1) aan de kookpuntskurve (FK):

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_k = -\frac{\left(\frac{x_1}{x}-1\right)RT+(y_1-\beta)s-RT\frac{D}{B}}{(y_1-\beta)\,t} = \left(\frac{dy}{dx}\right)_l + \frac{D}{B}\cdot\frac{RT}{(y_1-\beta)t} \quad (30)$$

en voor de raaklijn (FZ_2) aan de verzadigingskurve onder eigen dampdruk (Fs):

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_s = -\frac{\left(\frac{x_1}{x}-1\right)RT+(y_1-\beta)s-RT\frac{C}{A}}{(y_1-\beta)\,t} = \left(\frac{dy}{dx}\right)_l + \frac{C}{A}\cdot\frac{RT}{(y_1-\beta)\,t} \quad (31)$$

Wij nemen nu weer het hoogst waarschijnlijke geval dat $BC-AD$ positief is (mededeeling II). Om in overeenstemming met de fig. 5 en 6 (XI) en fig. 1 te blijven nemen wij $V>v$ dus A positief. Daar verder $y_1-\beta$ negatief is, zoo kan men afleiden:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_l > \left(\frac{dy}{dx}\right)_k > \left(\frac{dy}{dx}\right)_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

De kurven Fl, FK en Fs moeten dus ten opzichte van elkaar liggen als in fig. 1.

Is $V<v$, dus A negatief, dan volgt:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_s > \left(\frac{dy}{dx}\right)_l > \left(\frac{dy}{dx}\right)_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Men moet zich in dit geval echter ook in fig. 1 het punt H en dus ook het punt s aan de andere zijde van F denken. In overeenstemming met (33) komt Fl dan tusschen de beide andere kurven.

Wij zullen thans de rechtlijnige oplossingsbaan van F onder eigen dampdruk of kortweg de oplossingsbaan van F beschouwen. Wij nemen nl. het stelsel $F+L+G$, maar zorgen dat de hoeveelheid damp steeds zeer gering is. Bij T-verandering doorloopt de vloeistof dan eene door F gaande rechte lijn, die wij de oplossings- of kristallisatiebaan van F hebben genoemd. In fig. 1 zijn drie dergelijke oplossingsbanen FZ, FZ_1 en FZ_2 geteekend.

Beschouwen wij nu eerst het binaire evenwicht $F+L+G$. In fig. 2 is zijne P,T-kurve door EFU voorgesteld; Q is het maximumdruk-, H het maximumtemperatuurpunt; F is het minimumsmelt-, K het maximumsublimatiepunt der verbinding. aK is de sublimatie-, Fd de smeltkurve. Kurve EFU raakt in F aan Fd en in K aan aK. Uit de richting der smeltkurve blijkt dat wij in overeenstemming met fig. 1 aannemen $V>v$.

Valt de oplossingsbaan FZ in fig. 1 met FU samen, dan wordt hare P,T-kurve dus in fig. 2 door UKF voorgesteld; valt FZ in

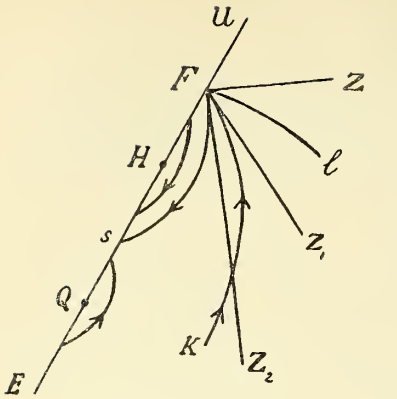


Fig. 1.

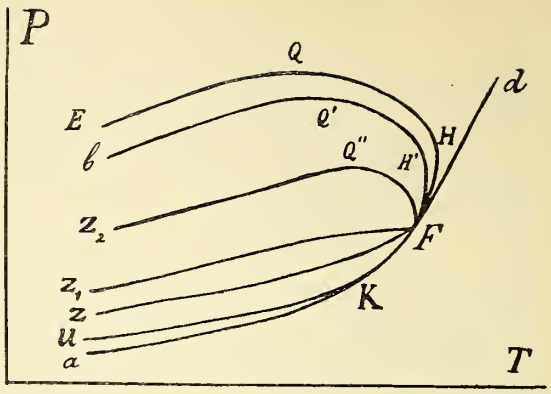


Fig. 2.

fig. 1 met FE samen, dan wordt zij in fig. 2 door EHF voorgesteld. Draait de oplossingsbaan FZ in fig. 1 van uit den stand FU naar FE dan moet hare bijbehoorende P,T-kurve dus in fig. 2 van UKF in EHF overgaan. Wij zullen dit nu nader onderzoeken.

De verzadigingskurven onder eigen dampdruk hebben in de nabijheid van H òf een vorm als in fig. 5 (XI) òf als in fig. 6 (XI); wij nemen aan dat zij een vorm zooals in fig. 5 (XI) hebben. In fig. 1 stellen de door Fs omsloten kurve en Fs zelf verzadigingskurven onder eigen dampdruk voor; de pijlen wijzen de richting van stijgenden druk aan.

De kookpuntskurven hebben eveneens een ligging zooals in fig. 5 (XI); wij moeten ons dan echter H door het maximumdrukpunt Q vervangen en de pijltjes in tegenovergestelde richting denken. In fig. 1 zijn twee dezer kurven geteekend, ééne in de nabijheid van Q en kurve FK; deze laatste is slechts voor een gedeelte aangegeven.

Wij denken ons nu in fig. 1 eene oplossingsbaan tusschen FE en FZ_2. Denkt men zich in deze figuur nog vele andere verzadigingskurven onder eigen dampdruk geteekend, dan ziet men dat eenige dezer niet, andere twee keer en weer andere één keer door deze baan gesneden worden. Verder ziet men dat eene dezer kurven aan deze baan raakt; wij noemen dat raakpunt H'.

Hieruit volgt: de temperatuur neemt langs deze oplossingsbaan van F uit eerst toe tot in H' en daarna af. Verder volgt: $T_{H'}$ is lager dan T_H. Denkt men zich in fig. 1 nog vele andere kookpuntskurven geteekend, dan ziet men dat eene dezer de oplossingsbaan raakt in een punt, dat wij Q' zullen noemen. Men leidt nu af: de druk neemt langs deze oplossingsbaan van F uit toe tot in Q' en daarna af. Verder volgt: $P_{Q'}$ is kleiner dan P_Q.

Uit dit alles volgt nu dat de bij deze oplossingsbaan behoorende

P,T-kurve in fig. 2 een vorm heeft als kurve bF met een maximumdrukpunt in Q' en een maximumtemperatuurpunt in H'.

Zoolang de oplossingsbaan in fig. 1 tusschen FE en FZ_2 ligt, behouden de P,T-kurven een vorm als bF in fig. 2; naarmate de baan echter meer tot FZ_2 nadert, komen de punten Q' en H' dichter bij F. Valt de baan met FZ_2 samen, dan valt H' met F samen en heeft de P,T-kurve een vorm als Z_2F in fig. 2 met een maximumdrukpunt Q''. De raaklijn in F staat nu verticaal.

Om dit in te zien bedenke men dat de lijn FZ_2 de door het punt F gaande verzadigingskurve onder eigen dampdruk (Fs in fig. 1) in F raakt. Gaat men nu van F uit over een oneindig kleinen afstand langs kurve Fs en dus ook langs de raaklijn FZ_2, dan neemt de druk toe, terwijl de temperatuur onveranderd blijft. Daar dP dus positief en dT nul is, moet de P,T-kurve zich in fig. 2 dus van F uit over een kleinen afstand verticaal naar boven richten, zoodat zij daar eene verticale raaklijn heeft. Beschouwt men de verzadigingskurven onder eigen dampdruk, dan ziet men dat FZ_2 alleen kurven van temperaturen lager dan T_H doorsnijdt, zoodat de temperatuur langs FZ_2 van F uit afneemt.

Beschouwt men de kookpuntskurven dan ziet men dat voor deze nog hetzelfde geldt als voor eene tusschen FE en FZ_2 liggende oplossingsbaan. De druk neemt van F uit dus eerst toe en daarna af. Uit dit alles volgt dat de P,T-kurve dus een vorm heeft als kurve bF in fig. 2.

Nemen wij nu eene oplossingsbaan tusschen FZ_1 en FZ_2 (fig. 1). Men ziet nu gemakkelijk in dat de P,T-kurve een vorm behoudt zooals FZ_2 in fig. 2, echter met dit verschil dat de raaklijn in F niet meer verticaal staat. De kurve gaat nl. van F uit dadelijk naar hoogere drukken en lagere temperaturen. Naar gelang de oplossingsbaan in fig. 1 dichter bij FZ_1 komt, nadert in fig. 2 het maximumdrukpunt Q'' dichter tot F. Valt de oplossingsbaan met FZ_1 samen, dan valt Q'' met F samen en krijgt de P,T-kurve in fig. 2 een vorm als Z_1F met een horizontale raaklijn in F.

Om dit in te zien beschouwen wij de oplossingsbaan FZ_1 die de kookpuntskurve FK in F raakt. (fig. 1) Gaat men van F uit over een oneindig kleinen afstand langs kurve FK en dus ook langs de raaklijn FZ_1 dan neemt de temperatuur af terwijl de druk constant blijft. Daar dT dus negatief en dP nul is, zoo moet de P,T-kurve zich in fig. 2 dus van F uit over een kleinen afstand horizontaal naar links richten; zij heeft dus in F eene horizontale raaklijn.

Wij nemen nu eene oplossingsbaan FZ tusschen FU en FZ_1 gelegen. Uit eene beschouwing der verzadigingskurven onder eigen

dampdruk en der kookpuntskurven in de nabijheid van F volgt dat van F uit druk en temperatuur afnemen. De P, T-kurve is in fig. 2 door FZ voorgesteld; zij gaat van F uit naar lagere temperaturen en drukken.

Bij de afleiding van fig. 2 is aangenomen dat de verzadigingskurven onder eigen dampdruk en de kookpuntskurven een vorm hebben als in fig. 1. Kurve Fs en FK zijn hierin in de nabijheid van F naar H toe concaaf geteekend. Keeren zij in F hunne convexe zijde naar H dan zal kurve Fs hare raaklijn FZ_2 en kurve FK hare raaklijn FZ_1 nog in een punt snijden. Ofschoon dan in fig. 2 de raaklijn in F aan Z_1F toch horizontaal en die aan Z_2F toch verticaal blijft, zullen alle kurven in de nabijheid van F eenen eenigszins anderen vorm krijgen. (Men vergelijke ook de vroeger behandelde P, T-diagrammen voor het geval dat F eene ternaire verbinding is).

Na de vorige beschouwingen kan de lezer gemakkelijk het P, T-diagram voor de oplossingsbanen van F afleiden, als de kurven liggen zooals in fig. 6 (XI).

Wij hebben vroeger [5 (IV)] voor eene oplossingsbaan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{DM - BN}{CM - AN} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (34)$$

afgeleid; hierin is thans, daar $\alpha = 0$ is,

$M = x^2 r + 2x(y-\beta)s + (y-\beta)^2 t$

$N = x(x_1 - x)r + [x(y_1 - y) + (x_1 - x)(y-\beta)]s + (y_1 - y)(y-\beta)t$

In het punt F wordt $x = 0$ en $y = \beta$ dus $M = 0$ en $N = 0$. Beschouwen wij nu eene oplossingsbaan en noemen wij den hoek, dien zij met de X-as maakt, φ. Denkt men zich eenvoudigheidshalve het coördinatenstelsel rechthoekig dan volgt $cotg.\ \varphi = x : (y-\beta)$. Wij krijgen dan:

$$\frac{M}{N} = \frac{x\, r\, cotg\, \varphi + 2\, x\, s + (y-\beta)\, t}{(x_1 - x)\, r\, cotg\, \varphi + [(y_1 - y)\, cotg\, \varphi + x_1 - x]\, s + (y_1 - y)\, t}$$

In het punt F wordt $x = 0$ en $y = \beta$ dus:

$$\frac{M}{N} = \frac{RT}{\left(\frac{x_1}{x} - 1\right) RT + (y_1 - \beta)(s + t\, tg\, \varphi)} \quad \ldots \quad (35)$$

Stellen wij ons thans de vraag welke P, T-kurve de smeltlijn Fd in F raakt. Daartoe moet volgens (34):

$$\frac{DM - BN}{CM - AN} = \frac{B}{A}$$

dus $M : N = 0$. Uit (35) blijkt dat dit alleen het geval is als $tg\,\varphi$ oneindig groot is, dus voor $\varphi = 90°$ en $\varphi = 270°$. De oplossingsbaan valt dan òf met FE òf met FU (fig. 1) samen. Alleen de beide binaire oplossingsbanen EF en UF raken dus in F aan de smeltlijn Fd; de ternaire banen raken deze smeltlijn niet.

Opdat de raaklijn aan de P, T-kurve eener oplossingsbaan in F verticaal zij, moet volgens (34) $CM - AN = 0$. Daar $M : N$ door (35) bepaald is, zoo volgt, dat dit het geval is als:

$$tg\,\varphi = -\frac{\left(\frac{x_1}{x} - 1\right) RT + (y_1 - \beta)\, s - RT\,\frac{C}{A}}{(y_1 - \beta)\, t}$$

Uit (31) volgt dat deze oplossingsbaan aan de door het punt F gaande verzadigingskurve onder eigen dampdruk [kurve Fs fig. 1] in F moet raken; de gezochte oplossingsbaan is dus FZ_2.

Zoekt men eene oplossingsbaan, wier P,T-kurve in F eene horizontale raaklijn heeft, dan moet men, zooals uit (34) volgt, $DM - BN = 0$ stellen. Hieruit volgt nu:

$$tg\,\varphi = -\frac{\left(\frac{x_1}{x} - 1\right) RT + (y_1 - \beta)\, s - RT\,\frac{D}{B}}{(y_1 - \beta)\, t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

In verband met (30) volgt hieruit dat de oplossingsbaan de door het punt F gaande kookpuntskurve [Kurve FK, fig. 1] in F moet raken; de gezochte oplossingsbaan is dus FZ_1.

Uit het vorige volgt nu: in het P,T-diagram (fig. 2) raakt geen der ternaire oplossingsbanen in F aan de smeltlijn Fd; de oplossingsbaan, die in het concentratiediagram (fig. 1) de door F gaande verzadigingskurve onder eigen dampdruk in F raakt, heeft in het P,T-diagram in F eene verticale raaklijn; de oplossingsbaan, die in het concentratiediagram de door F gaande kookpuntskurve raakt, heeft in het P,T-diagram in F eene horizontale raaklijn.

Het is duidelijk dat bovenstaande regels geheel algemeen gelden, onverschillig of de verhoudingen der fig. 5 (XI) of 6 (XI) optreden en of de kurven in F naar H toe concaaf of convex zijn.

In fig. 1 stelt Fl de vloeistofkurve van een veld LG voor; wij denken ons nu eene oplossingsbaan, die kurve Fl in F raakt. De richting dezer oplossingsbaan is dus bepaald door (29). Om $\frac{dP}{dT}$ in het punt F dezer baan te vinden moeten wij dus in (35) voor $tg\varphi$ het tweede lid van (29) substitueeren. Wij vinden dan voor (35) eene oneindig groote waarde. Uit (34) volgt nu:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{D}{C} = \frac{H_1 - H + (\beta - y_1)\frac{\partial H}{\partial y}}{V_1 - V + (\beta - y_1)\frac{\partial V}{\partial y}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Het laatste lid van (38) geeft de richting der P,T-kurve aan van de verdampingslijn der vloeistof F. Deze lijn wordt doorloopen als men de stof F smelt en daarna de temperatuur en den druk zóó regelt, dat de vloeistof met eene oneindig kleine hoeveelheid damp in evenwicht blijft. De vloeistof behoudt daarbij dus de samenstelling F. In fig. 3 (III) is deze kurve door Fe voorgesteld; de druk en de temperatuur nemen langs deze kurve van F uit toe.

Wij vinden dus: de oplossingsbaan, die in het concentratiediagram de door het punt F gaande vloeistofkurve van het veld LG (kurve Fl in fig. 1) in F raakt, heeft in het P,T-diagram in F dezelfde raaklijn als de van F uitgaande verdampingslijn der vloeistof F.

Vergelijkt men het P,T-diagram der oplossingsbanen van eene binaire verbinding F (fig. 2) met die van eene ternaire verbinding F [fig. 4 (IV) en 1—3 (V)], dan ziet men in de nabijheid van het punt F zeer groote verschillen. Men vindt deze verschillen ook in de concentratie-diagrammen. Brengt men nl. in fig. 1 aan de door het punt F gaande kurven Fl, Fk en Fs raaklijnen in het punt F dan ontstaan drie verschillende raaklijnen. Is F eene ternaire verbinding, zooals b.v. in fig. 1 (IV) dan raken deze kurven elkaar in F en vallen de drie raaklijnen in de lijn XF samen.

Dit alles heeft zijn grond in het volgende. Is F eene binaire verbinding dan moet men, om van F uit eene ternaire oplossingsbaan te doorloopen, eene nieuwe stof toevoegen. Is F echter een ternaire verbinding dan voegt men, om eene oplossingsbaan van F uit te doorloopen, geen nieuwe stof toe, maar stoffen, die reeds in de gesmolten F aanwezig zijn.

(*Wordt vervolgd*).

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt eene mededeeling aan getiteld: „*Bilineaire congruenties en complexen van vlakke algebraische krommen.*"

1. Wij zullen een dubbel oneindig stelsel van vlakke krommen van den graad n beschouwen, dus een congruentie $[\gamma^n]$. Ondersteld wordt dat door een willekeurig gekozen punt slechts *een* kromme gaat, en dat een willekeurige rechte slechts door *een* kromme in n

punten wordt gesneden. De congruentie is dan van de *eerste orde* en de *eerste klasse*; wij noemen haar kortheidshalve een *bilineaire congruentie*.

Daar een γ^n der congruentie bepaald is door een rechte r van haar vlak φ, moeten alle vlakken φ door een vast punt F gaan, dat wij de *pool* zullen noemen.

Een straal f door F (*poolstraal*) draagt ∞^1 vlakken φ; de daarin gelegen krommen γ^n vormen een oppervlak Σ van den graad $(n+1)$, want elk punt van f ligt slechts op één kromme γ^n.

Wij beschouwen nu de oppervlakken Σ^{n+1}, die bij de stralen f en f' behooren; zij hebben de γ^n gemeen, die in het vlak (ff') ligt, en snijden elkaar verder in een kromme σ van den graad (n^2+n+1), welke door F gaat. [1])

Door een punt S van σ gaan twee krommen γ^n, waarvan de vlakken achtereenvolgens de rechten f en f' bevatten. S is dus een *singulier punt*, ligt derhalve op ∞^1 krommen γ^n. De vlakken dezer γ^n vormen den bundel met as FS; de krommen zelf liggen op een Σ^{n+1}, dat in S een *dubbelpunt* heeft; immers een rechte door S ontmoet Σ^{n+1} in $(n-1)$ buiten S gelegen punten.

Zij nu f'' een willekeurige straal door F, $s = FS$ een bisecante der kromme σ; de γ^n in het vlak $(f''s)$ gaat door S. Het bij f'' behoorende oppervlak Σ bevat dus de kromme σ, en deze is basiskromme van het net, dat door de ∞^2 oppervlakken Σ wordt gevormd. De γ^n, die door een willekeurig aangenomen punt P wordt bepaald, vormt met σ de basis van een tot het net behoorenden bundel.

Een γ^n kan een willekeurig oppervlak Σ^{n+1} slechts in singuliere punten S ontmoeten; zij rust dus in $n(n+1)$ punten op de *singuliere kromme* σ^{n^2+n+1}, terwijl haar vlak σ nog in de pool F snijdt.

Een bilineaire congruentie $[\gamma^n]$ *bestaat dus uit de krommen* γ^n, *welke een ruimtekromme van den graad* (n^2+n+1) *in* $n(n+1)$ *punten snijden en hun vlakken door een vast punt dier kromme zenden.* [2])

De kromme σ kan voorgesteld worden door

$$\begin{Vmatrix} a_x^n & b_x^n & c_x^n \\ \alpha_x & \beta_x & \gamma_x \end{Vmatrix} = 0,$$

---

[1]) σ is van den rang $n(2n^2+n+1)$ en het geslacht $\frac{1}{2}n(n-1)(2n+1)$; zij zendt $\frac{1}{2}n^2(n^2+1)$ bisecanten door een punt.

[2]) Voor $n=2$ is dit aangetoond door Montesano („Su di un sistema lineare di coniche nello spazio", *Atti di Torino*, XXVII, p. 660—690). Godeaux is tot de congruentie $[\gamma^n]$ gekomen door te vragen naar *lineaire* congruenties van γ^n van het geslacht $\frac{1}{2}(n-1)(n-2)$, die *een* singuliere kromme bezitten, waarop de γ^n

dus het net $[\Sigma^{n+1}]$ door

$$\begin{vmatrix} \lambda & \mu & \nu \\ a_x^n & b_x^n & c_x^n \\ \alpha_x & \beta_x & \gamma_x \end{vmatrix} = 0,$$

en de congruentie $[\gamma^n]$ door de betrekkingen

$$\varrho a_x^n + \sigma b_x^n + \tau c_x^n = 0, \qquad \varrho\alpha_x + \sigma\beta_x + \tau\gamma_x = 0.$$

2. Het oppervlak Σ gevormd door de γ^n, die in een singulier punt S op σ rusten, wordt door een willekeurige rechte l in $(n+1)$ punten gesneden; bijgevolg is σ een $(n+1)$-voudige kromme op het oppervlak A der krommen γ^n, welke door l worden gesneden. Daar twee oppervlakken A, buiten σ om, slechts een aantal γ^n gemeen kunnen hebben, dat met den graad van A overeenstemt, heeft men ter bepaling van dien graad x de betrekking

$$x^2 = nx + (n+1)^2 (n^2 + n + 1);$$

hieruit vindt men $x = (n+1)^2$.

De γ^n welke op een rechte l rusten, vormen dus een oppervlak van den graad $(n+1)^2$, waarop de γ^n, waarvan het vlak door l gaat, n-voudige kromme, de singuliere kromme $(n+1)$-voudig is.

Door een willekeurige γ^n der congruentie wordt A $n(n+1)^2$maal gesneden; hieruit blijkt opnieuw, dat γ^n in $n(n+1)$ punten op σ rust.

Twee willekeurige rechten worden door $(n+1)^2$ krommen der congruentie gesneden.

Een vlak φ door l snijdt A nog volgens een kromme, die op l blijkbaar $n(n-1)$ maal wordt gesneden door de γ^n waarvan het vlak door l gaat; in elk der overige $(n+1)^2-1-n(n-1) = 3n$ punten wordt φ door een γ^n aangeraakt.

De krommen γ^n welke een gegeven vlak aanraken, hebben hun raakpunten op een kromme van den graad $3n$, die (n^2+n+1) dubbelpunten bezit.

Het laatste volgt hieruit, dat het oppervlak Σ^{n+1} dat in een singulier punt S een dubbelpunt heeft, door φ volgens een kromme met dubbelpunt S wordt gesneden; in S wordt φ dus door twee γ^n geraakt.

De zooeven gevonden kromme φ^{3n} is de meetkundige plaats der coincidenties van de uit collineaire n-tallen gevormde involutie, volgens welke φ door $[\gamma^n]$ wordt gesneden.

---

ieder in $n(n+1)$-punten rusten („Sulle congruenze lineari di curve piane dotate di una sola curva singolare", *Rend. di Palermo*, XXXIV, p. 288—300).

3. Het oppervlak A behoorende bij een willekeurige, niet in φ gelegen, rechte heeft met φ^{3n} buiten de (n^2+n+1) punten S om, $3n\,(n+1)^2-2\,(n+1)\,(n^2+n+1) = (n+1)\,(n^2+n-2) = (n+2)\,(n^2-1)$ punten gemeen.

Er zijn dus $(n+2)(n^2-1)$ *krommen in* $[\gamma^n]$, *welke een gegeven vlak raken en tevens een gegeven rechte snijden.*

Wij kunnen de laatste uitkomst nog langs een anderen weg verkrijgen.

Het oppervlak Σ^{n+1}, dat de γ^n bevat, waarvan de vlakken door een poolstraal f gaan, wordt door een rechte l in $(n+1)$ punten gesneden; door f gaan dus de vlakken van $(n+1)$ krommen γ^n, die op l rusten. Bijgevolg omhullen de vlakken der op A gelegen γ^n een *kegel van de klasse* $(n+1)$.

Een vlak φ snijdt Σ^{n+1} volgens een kromme φ^{n+1}, die door den doorgang van f gaat en door dat punt $(n+1)n-2 = (n+2)(n-1)$ raaklijnen zendt. Hieruit volgt, dat de vlakken der γ^n, welke φ aanraken, een *kegel van de klasse* $(n+2)(n-1)$ omhullen.

Elk gemeenschappelijk raakvlak der beide kegels bevat een γ^n, die l snijdt en φ aanraakt; voor het aantal dier krommen vinden wij dus opnieuw $(n+2)(n^2-1)$.

De beide kegels van de klasse $(n+2)(n-1)$, die omhuld worden door de vlakken der γ^n, welke twee gegeven vlakken aanraken, hebben $(n+2)^2\,(n-1)^2$ raakvlakken gemeen. *Even zoovele krommen* γ^n *raken dus aan twee gegeven vlakken.*

4. Een oppervlak Σ^{n+1}, behoorende bij den poolstraal f, bevat een aantal γ^n met een dubbelpunt; zulk een γ^n is de doorsnede van Σ met een raakvlak door f.

Om het aantal dier vlakken te bepalen, beschouwen wij de punten welke Σ buiten f gemeen heeft met de pooloppervlakken α^n en β^n van twee op f gelegen punten A en B. Een vlak φ door f snijdt deze oppervlakken volgens twee krommen a^{n-1} en b^{n-1}, die f in twee groepen van $(n-1)$ punten A_k en B_k snijden. Laat men φ om f wentelen, dan beschrijven deze $(n-1)$-tallen twee projectieve involuties, zoodat op f een verwantschap $(n-1, n-1)$ ontstaat. In elke coïncidentie C wordt f gesneden door twee in hetzelfde vlak φ gelegen krommen a^{n-1}, b^{n-1}; daar hebben α^n en β^n dus hetzelfde raakvlak, dat tevens de raaklijn bevat aan de kromme ϱ van den graad (n^2-1), welke α^n en β^n buiten f gemeen hebben.

De $2(n-1)$ punten C zijn tevens de coïncidenties der involutie van den n^{en} graad, welke op f bepaald wordt door de krommen γ^n, waaruit Σ is opgebouwd; in elk punt C wordt Σ dus door het

vlak φ, en dan ook door de kromme ϱ, aangeraakt. Bijgevolg heeft ϱ op f $4(n-1)$ punten met Σ gemeen; het aantal buiten f gelegen snijpunten van ϱ en Σ bedraagt derhalve $(n^2-1)(n+1)-4(n-1) = = (n-1)^2(n+3)$ [1])

Door elken poolstraal f gaan dus de vlakken van $(n-1)^2(n+3)$ krommen γ^n_σ, welke een dubbelpunt bezitten.

De vlakken der krommen γ^n_σ omhullen een *kegel van de klasse* $(n-1)^2(n+3)$; de vlakken der γ^n, die op een rechte l rusten, omhullen een kegel van de klasse $(n+1)$. *Hieruit volgt, dat de krommen* γ^n_σ *een oppervlak* Δ *van den graad* $(n+3)(n+1)(n-1)^2$ *vormen.*

Op een rechte f liggen $n(n-1)^2(n+3)$ punten der krommen $\gamma_\sigma{}^n$, waarvan de vlakken door f gaan; in de pool F wordt het oppervlak Δ dus door f in $(n+3)(n-1)^2$ punten gesneden.

Zij S een punt der singuliere kromme σ; de straal FS wordt in S gesneden door de $(n+3)(n-1)^2$ krommen $\gamma_\sigma{}^n$, waarvan de vlakken door FS gaan.

In verband met het bovenstaande kunnen wij dus besluiten, dat de singuliere kromme σ op het oppervlak Δ $(n+3)(n-1)^2$-voudig is.

5. Wanneer alle γ^n door de pool F gaan, die dan *fundamentaalpunt* der congruentie is, dan hebben alle oppervlakken Σ^{n+1} in F een dubbelpunt. Twee oppervlakken hebben dan vier punten in F gemeen; een daarvan behoort tot de γ^n, welke deel uitmaakt van de doorsnede, bijgevolg heeft de *singuliere kromme* σ thans een *drievoudig punt* in F. In een willekeurig vlak φ door F hebben de beide Σ, buiten F, $(n+1)^2-4$ punten gemeen; $(n-1)$ van die punten liggen op de gemeenschappelijke γ^n, de overige (n^2+n-2) op σ.

In die punten wordt σ gesneden door de in φ gelegen kromme der congruentie. De krommen γ^n gaan dus door het drievoudige punt der singuliere kromme en rusten nog in $n+2(n-1)$ andere punten op haar.

Elk vlak door een raaklijn t_k in F aan σ bevat een γ^n, die in F aan t_k raakt. In het vlak door twee dier raaklijnen ligt dus een $\gamma_\sigma{}^n$, welke in F een dubbelpunt bezit. Elk der drie dubbelraakvlakken van σ, die door de drie raaklijnen in F bepaald zijn, bevat dus een $\gamma_\sigma{}^n$ met dubbelpunt in F.

De quadratische raakkegels in F aan de oppervlakken van het net $[\Sigma^{n+1}]$ vormen blijkbaar een net, dat tot basisribben heeft de drie raaklijnen der singuliere kromme σ. Tot dat net behoort het

---

[1]) Voor $n+1=3$ vindt men naar behooren de vijf lijnenparen welke op een rechte van een kubisch oppervlak rusten.

samenstel van het vlak $t_k t_l$ met een willekeurig vlak door t_m; dus bevat het net $[\Sigma^{n+1}]$ drie stelsels van oppervlakken, die in F een biplanair punt hebben; de ribbe van het vlakkenpaar, waarin de raakkegel ontaardt, ligt in een der drie vlakken $t_k t_l$.

---

6. Wij beschouwen nu een drievoudig oneindig stelsel van vlakke algebraische krommen γ^n, die een *bilineairen complex* $\{\gamma^n\}$ vormen. [1]) In een willekeurig gekozen vlak ligt dus *een* γ^n, en de krommen γ^n, die door een punt P gaan, liggen in de vlakken van een *bundel* (kegel van de eerste klasse); de as p van dien bundel zullen wij kortheidshalve de *as van* P noemen.

De krommen van $\{\gamma^n\}$, waarvan de vlakken door een willekeurige rechte r gaan, vormen blijkbaar een oppervlak van den graad $(n+1)$, dat wij door $\Sigma_r{}^{n+1}$ zullen aanduiden. Door een punt P van r gaat slechts één γ^n, en wel de kromme die in het vlak (pr) ligt.

Het oppervlak $\Sigma_p{}^{n+1}$, behoorende bij een as p, heeft een dubbelpunt in P; immers een rechte l door P snijdt de γ^n van het vlak (pl) in $(n-1)$ buiten P gelegen punten.

Als men r in een vlak φ om een punt O laat wentelen, dan beschrijft $\Sigma_r{}^{n+1}$ een *bundel*. Om het oppervlak Σ te bepalen, dat door een willekeurig gekozen punt P gaat, heeft men slechts den straal r te zoeken, die de as p van P snijdt. De basis van dezen bundel bestaat uit de in φ gelegen kromme γ^n en een ruimtekromme φ^{n^2+n+1}, die γ^n in $n(n+1)$ punten snijdt.

Elk punt P van deze kromme ligt op ∞^1 krommen γ^n; zijn as p moet alle stralen r van den bundel (O,φ) ontmoeten, dus door O gaan.

Met het stralennet der in φ gelegen rechten r komt een *net* van oppervlakken $\Sigma_r{}^{n+1}$ overeen. Door twee willekeurig aangenomen punten P,P' gaat het oppervlak behoorende bij de rechte r, die de assen p,p' snijdt.

7. Beschouwen wij eens de oppervlakken van dit net behoorende bij drie rechten r, r', r'' van φ, die niet door een punt gaan. De kromme φ^{n^2+n+1} welke twee dier oppervlakken gemeen hebben, snijdt het derde oppervlak in $(n+1)(n^2+n+1)$ punten. Daartoe behooren $n(n+1)$ punten van de in φ gelegen γ^n.

Zij H een van de overige $(n+1)(n^2+n+1)-(n+1)n=(n+1)(n^2+1)$ snijpunten. Door H gaan de krommen γ^n gelegen in de drie vlakken,

[1]) De bilineaire complexen van kegelsneden zijn uitvoerig behandeld door D. Montesano („I complessi bilineari di coniche nello spazio", *Atti R. Acc. Napoli*, XV, ser. 2*a*, n°. 8).

welke H met r, r', r'' verbinden; deze vlakken behooren niet tot een bundel; bijgevolg draagt $H\,\infty^2$ krommen γ^n, is dus een *hoofdpunt* (fundamentaalpunt) van den complex $\{\gamma^n\}$. Elke rechte door H is blijkbaar een as, en bepaalt, door haar snijpunt met q, een bundel (Σ^{n+1}), dus een kromme ϱ^{n^2+n+1}.

De complex $\{\gamma^n\}$ bezit $(n+1)(n^2+1)$ hoofdpunten; deze zijn tevens hoofdpunten van den stralencomplex $\{p\}$ en van den complex $\{\varrho^{n^2+n+1}\}$.

De hoofdpunten zijn blijkbaar basispunten van het net $\{\Sigma^{n+1}\}$ behoorende bij het vlak q, of, juister gezegd, van alle netten, die door de vlakken q der ruimte worden aangewezen.

8. Beschouwen wij thans de krommen van $\{\gamma^n\}$, die hun vlakken door een willekeurig gekozen punt F zenden. Door een punt P gaat de γ^n van het vlak (Fp); door een rechte r gaat het vlak (Fr), en dit bevat één γ^n. Wij hebben dus uit den complex een *bilineaire congruentie* $[\gamma^n]$ afgezonderd, welke F tot *pool* heeft. Haar poolstralen zijn de assen p van de punten P der singuliere kromme σ^{n^2+n+1}; zij projecteeren deze kromme uit de op haar gelegen pool F, vormen dus een kegel van den graad $n(n+1)$. Hieruit volgt dat *de assen van $\{\gamma^n\}$ een stralencomplex van den graad $n(n+1)$ vormen.*

In elk vlak door een hoofdpunt H ligt een γ^n, die door H gaat. De ∞^2 door H gaande γ^n vormen dus een bijzondere congruentie $[\gamma^n]$, welke H tot fundamentaalpunt heeft; de singuliere kromme σ dezer congruentie bezit bijgevolg in H een drievoudig punt (§ 5); zij is de σ_k, die H_k tot pool heeft.

Elk punt H is drievoudig punt van een singuliere kromme σ, die door de overige hoofdpunten gaat.

Deze kromme is basiskromme van een net van oppervlakken Σ, die alle een dubbelpunt in H hebben.

De vlakken der krommen $\gamma^n\sigma$, welke een dubbelpunt hebben, omhullen een oppervlak van de klasse $(n-1)^2(n+3)$, immers dit is het aantal raakvlakken door een rechte r aan $\Sigma_r{}^{n+1}$ (§ 4).

De krommen $\gamma^n\sigma$ vormen blijkbaar een *congruentie*, waarvan *orde* en *klasse* $(n-1)^2(n+3)$ zijn.

9. Wij nemen nu een coördinaatviervlak aan en beschouwen het net van oppervlakken Σ behoorende bij de rechten van het vlak $x_4 = 0$. Dit net kan dan voorgesteld worden door:

$$\alpha \begin{vmatrix} a^n x & d^n x \\ x_1 & x_4 \end{vmatrix} + \beta \begin{vmatrix} b^n x & d^n x \\ x_2 & x_4 \end{vmatrix} + \gamma \begin{vmatrix} c^n x & d^n x \\ x_3 & x_4 \end{vmatrix} = 0.$$

De hoofdpunten vindt men dus uit:

$$\begin{Vmatrix} a^n x & b^n x & c^n x & d^n x \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{Vmatrix} = 0.$$

Hieruit volgt gereedelijk, dat de krommen van den complex kunnen voorgesteld worden door de betrekkingen:

$$\alpha a^n{}_x + \beta b^n{}_x + \gamma c^n{}_x + \delta d^n{}_x = 0 \ , \ \alpha x_1 + \beta x_2 + \gamma x_3 + \delta x_4 = 0.$$

Beschouwt men hier α, β, γ als gegeven, maar δ als veranderlijk, dan ontstaat door eliminatie van δ de bovenstaande vergelijking van het oppervlak Σ behoorend bij de rechte $x_4 = 0$, $\alpha x_1 + \beta x_2 + \gamma x_3 = 0$.

Voor de krommen door een punt Y is:

$$\Sigma\, \alpha a^n_y = \alpha a^n_y + \beta b^n_y + \gamma c^n_y + \delta d^n_y = 0 \quad \text{en} \quad \Sigma\, \alpha y_1 = 0.$$

Door eliminatie van $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ uit deze vergelijkingen en $\Sigma\, \alpha a^n_x = 0$, $\Sigma\, \alpha x_1 = 0$ vindt men voor het bij Y behoorend oppervlak Σ^{n+1} de vergelijking

$$\begin{vmatrix} y_1 & a^n_y & x_1 & a^n_x \end{vmatrix} = 0.$$

De as van Y wordt aangewezen door

$$\begin{Vmatrix} y_1 & a^n_y & x_1 \end{Vmatrix} = 0.$$

Om het oppervlak Σ^{n+1} te bepalen behoorende bij de rechte, die de punten Y en Z verbindt, heeft men $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ te elimineeren uit $\Sigma\, \alpha y_1 = 0$, $\Sigma\, \alpha z_1 = 0$, $\Sigma\, \alpha x_1 = 0$ en $\Sigma\, \alpha a^n_x = 0$; men vindt dan

$$\begin{vmatrix} y_1 & z_1 & x_1 & a^n_x \end{vmatrix} = 0,$$

terwijl de rechte YZ wordt aangewezen door

$$\begin{Vmatrix} y_k & z_k & x_k \end{Vmatrix} = 0.$$

Door het punt X gaan de assen der punten Y, waarvoor men heeft

$$\begin{vmatrix} y_1 & a^n_y & x_1 \\ y_2 & b^n_y & x_2 \\ y_3 & c^n_y & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{en} \quad \begin{vmatrix} y_2 & b^n_y & x_2 \\ y_3 & c^n_y & x^2 \\ y_4 & d^n_y & x_4 \end{vmatrix} = 0.$$

Deze oppervlakken van den graad $(n+1)$ hebben de kromme

$$\begin{Vmatrix} y_2 & b^n_y & x_2 \\ y_3 & c^n_y & x_3 \end{Vmatrix} = 0$$

gemeen, welke van den graad n is, maar niet gelegen is op de beide andere oppervlakken van den graad $(n+1)$, die door

$$\begin{Vmatrix} y_1 & a^n_y & x_1 \end{Vmatrix} = 0$$

worden aangewezen.

De laatste betrekkingen bepalen dus een kromme van den graad $(n^2 + n + 1)$ als meetkundige plaats der punten Y. Hieruit volgt dan weer dat de assen een stralencomplex van den graad $n(n+1)$ vormen.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt eene mededeeling aan getiteld: *„Een bilineaire congruentie van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort."*

1. Zooals bekend is, onderscheidt men bij congruenties van algebraische ruimtekrommen twee kenmerkende getallen, die *orde* en *klasse* heeten. De orde geeft aan hoeveel krommen door een willekeurig punt gaan, de klasse het aantal krommen welke een willekeurig gekozen rechte tot bisecante hebben. Zijn beide getallen één, dan heet de congruentie *bilineair*. In deel XVI der *Rend. del Circ. mat. di Palermo* (p. 210) heeft E. VENERONI aangetoond dat er, in hoofdzaak, twee soorten van bilineaire congruenties van kubische ruimtekrommen bestaan. Het overeenkomstig onderzoek voor congruenties van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort, ϱ^4, is tot dusver nog niet verricht.[1])

In een mededeeling verschenen in deel XX van deze Verslagen heb ik (p. 197) de bilineaire congruentie $[\varrho^4]$ beschouwd welke ontstaat als men de quadratische oppervlakken van twee bundels met elkaar tot doorsnijding brengt.[2]) Het is niet moeielijk, in te zien dat geen bilineaire congruenties van krommen van hoogeren graad door twee bundels van oppervlakken kunnen voortgebracht worden. Immers, zijn deze bundels van de graden m en n, dan snijden zij een willekeurige rechte in twee involuties van de graden m en n, en deze hebben $k = (m-1)(n-1)$ paren gemeen; men vindt dus een congruentie $[\varrho^{mn}]$ van de eerste orde en de klasse $(m-1)(n-1)$; slechts voor $m = n = 2$ is $k = 1$.

2. Om tot een andere groep van bilineaire congruenties te geraken, beschouw ik een net van kubische oppervlakken $[\Phi^3]$. Door een willekeurig punt P gaan ∞^1 oppervlakken Φ^3, die een in het net begrepen bundel vormen, waarvan de basiskromme in het algemeene geval een ruimtekromme ϱ^9, van het geslacht 10, zal zijn. Alle in het net begrepen krommen ϱ^9 vormen dus een congruentie der eerste orde.

Op een willekeurige rechte bepaalt het net één kubische involutie van den tweeden rang; deze bezit, zooals bekend is, een neutraal paar N_1, N_2; alle ϱ^9 door N_1 gaan tevens door N_2; bijgevolg is de congruentie ook van de eerste klasse, dus *bilineair*.

---

[1]) De bilineaire congruenties van kegelsneden heeft MONTESANO behandeld (Atti di Torino XXVII p. 660).

[2]) Wanneer de bases der beide bundels een rechte gemeen hebben ontstaat een der beide door VENERONI gevonden congruenties $[\varrho^3]$.

Hebben alle Φ^3 een kromme gemeen, dan ontaarden de krommen ϱ^9 in een vast en een veranderlijk bestanddeel, en men vindt een bilineaire congruentie van krommen van lager graad. Wij zullen nu het geval beschouwen, dat men met een congruentie $[\varrho^4]$ te doen heeft.

3. Zij ϱ^5 een ruimtekromme van den 5en graad en het geslacht 2, dus de restdoorsnede van een Φ^3 en Φ^2, die een rechte gemeen hebben. Elk oppervlak Φ^3 door 14 punten van ϱ^5 bevat deze kromme[1]; dus vormen de Φ^3 door ϱ^5 en drie willekeurig aangenomen punten H_1, H_2, H_3 een net. Twee van deze oppervlakken hebben, behalve ϱ^5, een ϱ^4, van de 1e soort, gemeen, die ϱ in *acht* punten[2]) snijdt. Met een derde Φ^3 heeft ϱ^4 12 punten gemeen, waarvan 8 op ϱ^5 liggen; de overige 4, en hiertoe behooren natuurlijk H_1, H_2 en H_3, liggen blijkbaar op alle Φ^3, dus op alle ϱ^4.

Wij hebben hier dus een *bilineaire congruentie* $[\varrho^4]$ met *vier hoofdpunten* H_k en een *singuliere kromme* ϱ^5; d. w. z. alle ϱ^4 gaan door de vier hoofdpunten en rusten in 8 punten op ϱ^5.[3])

4. Zij t een trisecante van ϱ^5; de bundel van netoppervlakken die bepaald wordt door een punt van t, heeft tot basis het samenstel van ϱ^5, t en een vlakke kubische kromme γ^3, welke een punt T met t en 5 punten met ϱ^5 gemeen heeft. Deze γ^3 moet de vier hoofdpunten H bevatten; *de hoofdpunten zijn dus in een vlak* q *gelegen.*

Elke kromme γ^3 verbindt de 4 hoofdpunten en de 5 punten R_k, waarin ϱ^5 het vlak q snijdt, met den doorgang T der bijbehoorende trisecante t. Daar de trisecanten het quadratische regelvlak Φ^2 vormen, waarop ϱ^5 ligt, kunnen de punten R met T door een kegelsnede τ^2 verbonden worden.

De krommen γ^3 vormen een bundel met basis (R_k, H_k); elke γ^3 snijdt τ^2 in het punt T, waardoor de rechte t gaat, die met γ^3 een exemplaar der congruentie $[\varrho^4]$ vormt[4]).

---

[1]) R. Sturm, *Synthetische Untersuchungen über Flächen dritter Ordnung* (1867, p. 234). P. H. Schoute, *La courbe d'intersection de deux surfaces cubiques et ses dégénérations* (Archives Teyler 1901, t. VII, p. 219). M. Stuyvaert, *Cinq études de géométrie analytique* (Mem. Soc. Liége, 1907, t. VII, p. 40).

[2]) Schoute, (l. c. p. 241), Stuyvaert, (l. c. p. 41).

[3]) Bestaat de basis van het net uit een kromme ϱ^6, van het geslacht 3, en een hoofdpunt H, dan wordt de tweede bilineaire $[\varrho^3]$ gevormd.

[4]) Dat de figuur $(\gamma^3 + t)$ een bijzonder geval van een ϱ^4 is, blijkt o.a. hieruit dat men door een willekeurig gekozen punt P twee rechten kan trekken, die γ^3 en t snijden; deze vervangen de bisecanten welke ϱ^4 door P zendt.

De meetkundige plaats der ontaarde figuren $(\gamma^3 + t)$ is blijkbaar het samenstel van Φ^2 en φ, dus een exemplaar van het net $[\Phi^3]$.

5. Zij b een der vier bisecanten van ϱ^5 welke door het hoofdpunt H_k gaan. Alle Φ^3, welke b bevatten, hebben nog een ϱ^3 gemeen, die b tot bisecante heeft en in 6 punten op ϱ^5 rust.

Er zijn dus *zestien figuren* $(\varrho^3 + b)$ in $[\varrho^4]$.

Een derde groep van samengestelde figuren wordt gevormd door paren van kegelsneden (α^2, β^2). Is α^2 een kegelsnede door H_1, H_2, die ϱ^5 in 4 punten snijdt, dan hebben de Φ^3 door α^2 en ϱ^5 nog een kegelsnede β^2 met elkaar gemeen, die α^2 in 2 punten, ϱ^5 in 4 punten snijdt en door H_3, H_4 gaat.

Het aantal der α^2 bepalen wij met behulp van het beginsel van het behoud van het aantal. Wij vervangen ϱ^5 door het samenstel van een σ^3 en een σ^2, welke drie punten gemeen hebben; door een punt P gaan dus 3 rechten, die op σ^3 en σ^2 rusten; met de bisecante van σ^3 vormen zij de 4 rechten, die de 4 bisecanten van ϱ^5 vervangen; dus is $(\sigma^3 + \sigma^2)$ als een ontaarding van ϱ^5 te beschouwen. In elk vlak door H_1 en H_2 ligt een kegelsnede φ^2, die deze punten met 3 punten van σ^3 verbindt; daar de rechte H_1H_2 blijkbaar geen bestanddeel kan wezen van een ontaarde φ^2, vormen de φ^2 een quadratisch oppervlak. Dit wordt door σ^2 in 4 punten gesneden; daaronder bevinden zich de 3 gemeenschappelijke punten van σ^3 en σ^2; door het vierde snijpunt gaat een φ^2, die met de figuur $(\sigma^3 + \sigma^2)$ vier punten gemeen heeft.

Wij besluiten hieruit, dat men door H_1 en H_2 één kegelsnede α^2 kan leggen. Daar aan elke α^2 een β^2 is gekoppeld (die dan door H_3 en H_4 gaat) bevat $[\varrho^4]$ *drie figuren* $(\alpha^2 + \beta^2)$.

6. Door een punt S van de singuliere kromme ϱ^5 gaan ∞^1 krommen ϱ^4. Deze snijden het vlak φ in de punten H. Tot dit stelsel van ϱ^4 behoort evenwel ook de figuur bestaande uit de trisecante t door S en een in φ gelegen γ^3. Hieruit volgt dat de meetkundige plaats der in S samenkomende ϱ^4 een kubisch oppervlak Σ^3 is, dat door ϱ^5 en de punten H gaat, dus tot het net $[\Phi^3]$ behoort.

Een willekeurige rechte door S is bisecante van *een* ϱ^4, snijdt Σ^3 dus, buiten S om, in *een* punt. Bijgevolg heeft Σ^3 een dubbelpunt in S. Door S gaan 6 rechten van Σ^3; een daarvan is natuurlijk de reeds genoemde t; elke der overige 5 is een bisecante p van ∞^1 krommen ϱ^4, dus een *singuliere bisecante*.

Alle ϱ^4, die p tweemaal snijden, gaan door S; zij bepalen dus op

p een parabolische involutie, waarvan alle paren het punt S gemeen hebben; wij zullen p een *singuliere bisecante der eerste soort* noemen.

Door elk punt van ϱ^5 gaan dus vijf singuliere bisecanten van de eerste soort.

Elke rechte h door een hoofdpunt H is evenzeer een singuliere bisecante van de eerste soort.

De monoiden Σ^3, die twee punten van ϱ^5 tot dubbelpunten hebben, snijden elkaar, buiten ϱ^5 om, volgens een ϱ^4. Door elke twee punten S gaat dus slechts *een* kromme van de congruentie.

7. Zij q een bisecante van een ϱ^5, en tevens secante van ϱ^4. Het oppervlak Φ^3 door ϱ^5, ϱ^4 en een punt van q bevat q en behoort tot het net $[\Phi^3]$. Dus zullen alle Φ^3 door een punt Q van q deze rechte nog in een tweede punt Q' snijden. Derhalve is q bisecante van ∞^1 krommen ϱ^4, en vormen de paren der steunpunten Q, Q' een involutie. Wij noemen q een *singuliere bisecante der tweede soort.*

Om het aantal rechten q te vinden, die door een punt P gaan, beschouwen wij den kubischen kegel k^3, die de door P gelegde ϱ^4 uit P projecteert, en den kegel k^5, die P tot top en ϱ^5 tot richtlijn heeft. Tot de 15 gemeenschappelijke ribben behooren de rechten naar de 8 snijpunten van ϱ^4 en ϱ^5. De overige 7 zijn bisecanten van ϱ^4, die ϱ^5 snijden, dus rechten q. Bijgevolg vormen de rechten q een *congruentie van de zevende orde.*

Wij kunnen dit resultaat ook langs een anderen weg vinden. Een rechte door P is, in het algemeen, bisecante van *een* ϱ^4; wij noemen haar steunpunten R, R' en beschouwen het oppervlak π, dat de meetkundige plaats der paren R, R' is. Op elke ribbe van den kegel k^3 ligt een dier punten in P; dus heeft π in P een drievoudig punt met raakkegel k^3; π is bijgevolg een oppervlak van den 5^{den} graad. Het gaat door ϱ^5 en heeft dubbelpunten in de vier hoofdpunten. Immers een willekeurige ϱ^4 snijdt π in de steunpunten der bisecanten, welke zij door P zendt, en in 8 punten van ϱ^5, dus tweemaal in elk punt H.

Nu hebben π^5 en k^3 de ϱ^4 gemeen, die door P gaat; verder kunnen zij, krachtens de definitie van π, slechts rechten gemeen hebben, die ieder ∞^1 paren R, R' bevatten. Dus gaan door P *elf singuliere bisecanten.* Daartoe behooren de vier rechten $h_k = PH_k$; immers door elk punt van PH_k gaat een ϱ^4, die deze rechte opnieuw in het hoofdpunt H_k ontmoet, zoodat PH_k een singuliere rechte van de eerste soort is (die evenwel niet op ϱ^5 rust, dus niet met een rechte p mag verwisseld worden). De overige 7 singuliere bisecanten door P zijn dus rechten q.

Voor een punt S van ϱ^5 ontaardt het oppervlak π^5 en bestaat uit de monoïde Φ^3 met kegelpunt S en een quadratisch kegelvlak, gevormd door de rechten q, die ϱ^5 in S snijden.

In een willekeurig vlak liggen 5 punten van ϱ^5, dus 10 rechten q; deze behooren derhalve tot een *stralencongruentie van de tiende klasse.*

De singuliere bisecanten der tweede soort vormen een congruentie (7, 10), *die* ϱ^5 *tot singuliere kromme heeft.*

De doorsnede van π^5 met een vlak door P is een kromme met een drievoudig punt, dus van de 14de klasse; van haar raaklijnen gaan 8 door P. Dus vormen de raaklijnen der krommen ϱ^4 een *complex van den achtsten graad.*

8. De ϱ^4 welke een gegeven rechte l snijden, vormen een oppervlak A, waarvan we den graad $\varkappa$ zullen bepalen. Elke monoïde Φ^3 bevat drie ϱ^4, die l snijden en in den top S op ϱ^5 rusten; dus is ϱ^5 een drievoudige kromme van A.

De bij twee rechten l, l' behoorende oppervlakken A, A' hebben, behalve de drievoudige kromme ϱ^5, slechts de $\varkappa$ krommen ϱ^4 gemeen, die op l en l' rusten. Men heeft dus de betrekking $\varkappa^2 = 4\varkappa + 3^2.5$, waaruit volgt $\varkappa = 9$.

Op A^9 ligt één trisecante t; immers, de kromme γ^3, welke l snijdt, bepaalt op τ^2 het punt T van de trisecante, waarmee ze een ontaarde ϱ^4 vormt (§ 4).

De kromme $\varrho^4{}_l$, welke l tot bisecante heeft, behoort bij twee punten van l, is dus een dubbelkromme van A^9.

De meetkundige plaats der door l gesneden ϱ^4 is dus een *oppervlak van den negenden graad* met een *dubbelkromme* $\varrho^4{}_l$, een *drievoudige kromme* ϱ^5 en twee rechten, l en t.

9. Een vlak door l snijdt A^9 volgens een kromme λ^8; deze heeft met l gemeen de beide steunpunten van $\varrho^4{}_l$ en zes punten R; in elk punt R wordt λ door een ϱ^4 aangeraakt.

De punten waarin een vlak door krommen ϱ^4 wordt aangeraakt, liggen dus op een kromme γ^6; deze is de *coïncidentiekromme* der *quadrupelinvolutie* Q^4, waarin het vlak λ door de congruentie $[\varrho^4]$ wordt gesneden.

De vijf snijpunten S_k van ϱ^5 met λ zijn blijkbaar *singuliere punten* van Q^4; aan S_k zijn namelijk ∞^1 drietallen van punten toegevoegd, gelegen op de kubische kromme $\sigma^3{}_k$, met dubbelpunt S_k, waarin de monoïde Φ^3 (met top S_k) door λ wordt gesneden. In S_k wordt λ dus door twee ϱ^4 geraakt; de *coïncidentiekromme* γ^6 heeft derhalve

dubbelpunten in elk der vijf punten S_k, en in S_k dezelfde raaklijnen als $\sigma^3{}_k$.

Elk punt D van de door S_k gelegde kegelsnede δ^2 is doorgang van een trisecante t, bepaalt dus een quadrupel, waarvan de overige drie punten worden ingesneden door de aan t gekoppelde kromme γ^3. Op den doorgang f van φ heeft men dus een kubische involutie F^3, waarvan de groepen door de punten D tot quadrupels van Q^4 worden aangevuld. Het is duidelijk dat Q^4, zoolang λ een willekeurig vlak blijft, geen andere collineaire drietallen kan bezitten.

In elk der snijpunten T_1, T_2 van f met τ^2 (§ 4) wordt een t door een γ^3 gesneden; dus zijn deze punten coïncidenties der Q^4. De overige op f gelegen coïncidenties behooren tot de involutie F^3; hieruit blijkt opnieuw dat de graad der coïncidentiekromme *zes* bedraagt.

Daar het singuliere punt S_1 op δ^2 ligt, dus als een punt D kan beschouwd worden, wordt de kromme $\sigma_1{}^3$ door f gesneden in een drietal der kubische involutie $I_1{}^3$, waarvan de groepen met S_1 tot quadrupels van Q^4 zijn vereenigd. Omdat $I_1{}^3$ geen tweede collineair drietal kan bezitten, is ze geen centrale involutie; dus kan ze, op ∞^1 wijzen, bepaald worden door een bundel van kegelsneden, waarvan de basispunten zijn S_1, een nog willekeurig te kiezen punt van $\sigma_1{}^3$ en twee, alsdan bepaalde, punten der rechte f.

10. Elke coïncidentie der Q^4 wordt door twee *complementaire* punten tot een quadrupel aangevuld. De meetkundige plaats δ dier punten, die wij de *complementaire kromme* zullen noemen, heeft blijkbaar *viervoudige punten* in S_k; immers $I_k{}^3$ heeft vier coïncidenties. Van de vier coïncidenties van F^3 liggen vier der complementaire punten op δ^2; met deze kegelsnede heeft δ dus $4 + 5 \times 4 = 24$ punten gemeen. Derhalve is de *complementaire kromme* van den graad 12.

De krommen ϱ^4, welke het vlak λ aanraken in de punten der coïncidentiekromme γ^6, snijden λ nog op de complementaire kromme δ^{12}; zij vormen dus een oppervlak van den graad 24, dat achtmaal gaat door de kromme ϱ^5.

Dit oppervlak wordt door een vlak λ' gesneden volgens een kromme van den graad 24 met 5 achtvoudige punten S_k. Daar de in λ' gelegen coïncidentiekromme γ'^6 in S_k dubbelpunten bezit, hebben de beide krommen buiten S_k $24 \times 6 - 5 \times 8 \times 2 = 64$ punten gemeen. Er zijn dus 64 krommen ϱ^4, die *twee gegeven vlakken aanraken.*

Het bij de rechte l behoorend oppervlak Δ^9 snijdt een willekeurig vlak φ volgens een kromme φ^9, welke 5 drievoudige punten op ϱ^5 bezit. Daar de in φ gelegen coïncidentiekromme φ^6 op ϱ^5 5 dubbel-

punten heeft, snijdt zij q^3 nog in $9 \times 6 - 5 \times 3 \times 2 = 24$ punten. Hieruit blijkt opnieuw dat de krommen ϱ^4, welke een gegeven vlak raken, een *oppervlak van den graad* 24 vormen. Tevens wordt hierdoor bevestigd, dat de complementaire kromme van den graad 12 is.

Scheikunde. — De Heer Haga biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. Jaeger en Ant. Šimek: „*Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers.*

(Mede aangeboden door den Heer Lorentz).

§ 1. Bij de studie van het optisch gedrag van silikaten bij gloeihitte, komt het voor, dat men de temperatuur van de bestudeerde objekten meet met behulp van de thans gebruikelijke stralingspyrometers van Wanner of van Holborn—Kurlbaum.

De aldus gemeten temperatuur van 't voorwerp zal wel nimmer overeenstemmen met zijne werkelijke temperatuur; immers de bedoelde pyrometers geven alleen de temperatuur, welke een absoluut-zwart lichaam zou moeten bezitten, om dezelfde emissie te vertoonen, welke met den pyrometer wordt waargenomen. Aangezien nu verschillende lichamen in ongelijke mate van den absoluut-zwarten toestand afwijken, zoo zullen zij bij bepaalde temperatuur t, ook eene verschillende stralingstemperatuur blijken te bezitten.

Wanneer, zooals bij dubbelbrekende kristallen, het stralende objekt met betrekking tot zijn absorptie-vermogen voor stralende energie anisotroop is, dan zal het derhalve, volgens Kirchhoff's stralingswet, ook met betrekking tot zijne emissie anisotroop zijn. Zulk een gloeiend anisotroop lichaam zal zich dus gedragen, alsof het voor verschillende trillings-richtingen eene andere temperatuur had: zijne schijnbare stralings-temperatuur zal voor verschillende trillings-richtingen van de geëmitteerde straling ongelijk zijn.

§ 2. Ofschoon deze gevolgtrekking uit de stralingswet van Kirchhoff reeds enkele malen experimenteel is getoetst geworden,

[1]) Reeds Kirchhoff zelf (Pogg. Ann. **109**, 299. (1860), heeft de bedoelde gevolgtrekking uit zijne theorie gemaakt, en door eene proefneming met een verlit toermalijnkristal trachten te toetsen. Diezelfde proefneming is later door Balfour Stewart (Phil. Mag. (4). **2**, 391. (1861)) herhaald. Beide proefnemingen zijn bewijzend, doch geenzins in staat, om sterken indruk te maken. Daarentegen is in 1902 de wet van Kirchhoff overtuigend en quantitatief bewezen door Pflüger (Ann. der Physik (4). **7**, 106 (1902)), welke met behulp van een spektraalphotometer

zooals ons trouwens pas na voleindiging van het onderzoek i.c. gebleken is, — zoo dateeren toch al die proefnemingen uit een tijd, toen de constructie der stralingspyrometers, gegrond op de wet van KIRCHHOFF, en op de sedert dien geformuleerde wetten van WIEN en van PLANCK, nog niet geschied was. Wij hebben het niet onbelangrijk geacht, het bedoelde verschijnsel met behulp van een stralingspyrometer, gelijk die in zeer volmaakten vorm tegenwoordig in alle laboratoria voor hooge temperaturen gebruikt worden, nog eens opnieuw aan te toonen, en daarmede dus tevens de geldigheid van KIRCHHOFF's wet, in qualitatief opzicht, nog eens door eene proefneming toe te lichten.

§ 3. De bedoelde proefnemingen werden op de volgende wijze verricht. Uit een donkergroen toermalijnkristal werden twee, cirka 1 m. M. dikke cylindertjes geslepen, van welke het eene zijne beschrijvende lijn evenwijdig aan, het andere deze loodrecht op de trigonale symmetrie-as van 't mineraal, had. De cylindervorm was gekozen, om de warmte-wisseling met de omgevende wanden van den oven zoo symmetrisch mogelijk te doen plaats hebben. De cylindertjes, welke cirka 2 à 3 m.M. doorsnede hadden, werden zorgvuldig gepolijst, en met behulp van een, om hun cylindermantel heengeslagen, fijn platinadraadje, in een verhittingsoven B (Fig. 1) bevestigd, gelijk die in dit laboratorium in gebruik is voor onze verhittingsmikroskopen, en bij andere gelegenheid [1]) uitvoeriger beschreven is. Het cylindertje werd met behulp der platinadraden bevestigd even boven de soldeerplaats van het als kristaldrager dienende thermoelementje E, uit platina-platinarhodium saamgesteld; dit thermoelement was verbonden met een gevoeligen wijzergalvanometer G. De oven had eene binnenwikkeling uit platinadraad, en was omgeven door een hollen mantel M, welke voortdurend door koud water werd doorstroomd. Hij werd met gelijkstroom van 220 Volt en 3—5 Ampère verhit, welke met behulp van een rheostaat geregeld werd, waardoor de temperatuur op elke hoogte naar willekeur konstant gehouden kon worden. Het cylindertje was zóódanig geplaatst, dat het zich

zoowel de verhouding van de absorptie voor den gewonen en den buitengewonen straal mat, als de verhouding der emissie van den gloeienden toermalijn voor trillingen in de richting der as en loodrecht daarop.

Daarentegen zijn, zoover ons bekend is, proefnemingen met de, op grond der WIEN-PLANCK'sche theorie sedert dien geconstrueerde en geijkte stralingspyrometers, in gevallen als deze nog nooit verricht.

[1]) F. M. JAEGER, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen; Groningen (1913), pag. 102, 103.

aan alle zijden op gelijken afstand van den cylindrischen ovenwand bevond; en in het, overigens zeer korte, ovengebied zonder temperatuurgradient. Boven den oven was eene diaphragma-inrichting D zóódanig aangebracht, dat alleen de stralen, welke van een klein gedeelte van het tot gloeiens verhitte cylindertje kwamen, in het meet-instrument konden geraken; eene boven den oven geplaatste

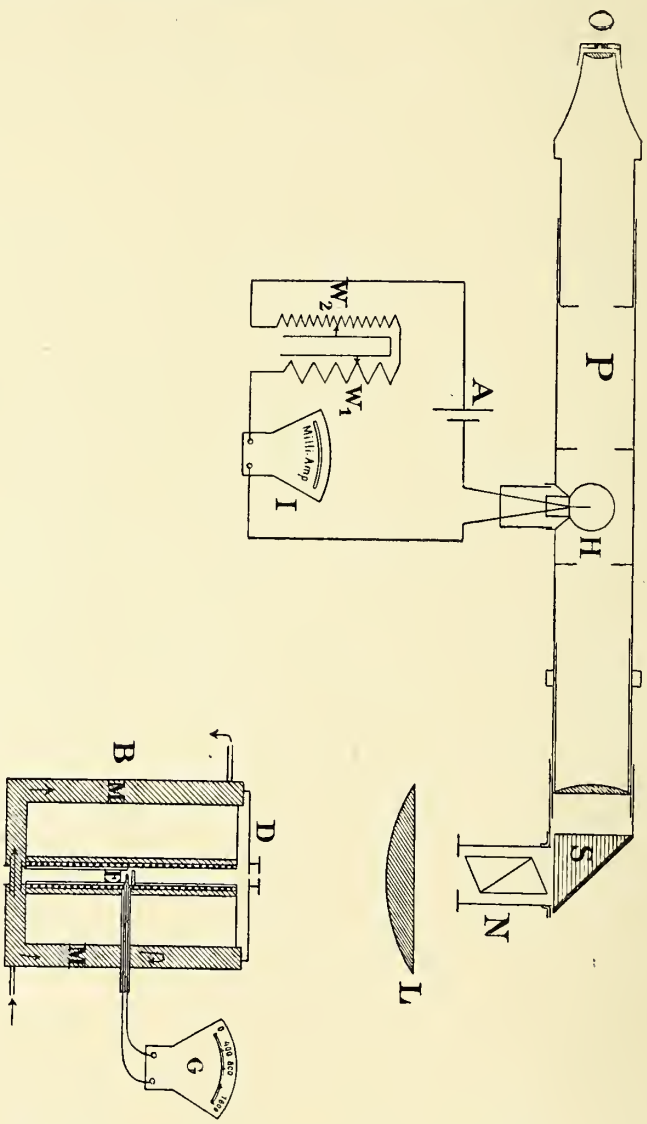


Fig. 1.

planconvexe belichtingslens L maakte het mogelijk, om een scherp beeld van elk oppervlakte-deel van 't gloeiende cylindertje in den kijker van den stralingspyrometer P waar te nemen.

Deze pyrometer P was er een van het type Holborn-Kurlbaum, welke boven den ongeveer even nauwkeurigen Wanner-pyrometer

het voordeel heeft, dat men voorwerpen in den gloeienden oven behoorlijk kan onderscheiden. Voor het objektief van den pyrometer was een totaal reflekteerend prisma (45°) S geplaatst, welks hypothenusa-vlak zwaar verzilverd was, en dat overigens in eene van binnen zwart gemaakte huls bevestigd was, welke tevens het over 360° draaibare NICOL'sche prisma N droeg. Dit NICOL'sche prisma kon gemakkelijk worden weggenomen, en zoo noodig, door een ander prisma N' vervangen worden, hetwelk dan ditmaal *achter* den kijker, op het okulair geplaatst werd; voorts bevatte de kijker de nauwkeurig geijkte gloeilamp H, welke door twee akkumulatoren A gevoed werd. In denzelfden stroomgeleider bevonden zich twee fijnere regelweerstanden W_1 en W_2, alsmede een milliampère-meter I, welke met wijzer en arrêteer-inrichting was voorzien.

De ijking van de gloeilamp H tusschen 600° en 1000° C. had de volgende waarden geleverd:

Temperatuur in ° C.:	Intensiteit van den belichtingsstroom in Milli-Ampères:	Aantal Milli-Ampères beantwoordende aan eene temperatuurstijging van 1° C.:
600°	318	0.38
700°	356	0.40
800°	396	0.44
900°	440	0.44
1000°	484	

Fig. 2.

Beneden 800° maakte het voor de instelling van den pyrometer geen verschil, of men een rood glas op 't okulair gebruikte, of niet. De wijze, waarop de draad van de pyrometerlamp en het beeld van 't plaatje in 't veld van den kijker zichtbaar waren, als het ovendiaphragma weggenomen is, is in fig. 2 aangegeven, waarin p het gloeiende plaatje, en d den draad van de vergelijkingslamp voorstellen.

§ 4. Vooreerst werd nu nagegaan, op welke wijze deze apparatuur de eigenschappen van een *isotropen* straler vermocht weer te geven. Om in zooveel mogelijk analoge omstandigheden te zijn, als bij de

studie van het bedoelde verschijnsel, werden deze proefnemingen uitgevoerd met het toermalijnplaatje, dat loodrecht op de optische as gesneden was.

Inderdaad bleek, dat dit bij 800°—1000° C. onderzochte plaatje in alle richtingen dezelfde temperatuur had; wanneer men den nicol *N* ronddraaide, bleek de intensiteit der straling immer *dezelfde* te zijn. Deze proef levert tevens het bewijs, dat de terugkaatsing aan het prisma geene storende polarisatie-verschijnselen meebracht, en de later te beschrijven waarnemingen op geenerlei wijze met de aanwezigheid van zulk eene terugkaatsende werking samenhangen.

Het plaatje bleek bij de genoemde temperaturen, wanneer de nicol *N* verwijderd was, aanzienlijk lagere temperatuur te hebben, dan het thermoelement; de verschillen bedragen tusschen 700° en 800° circa 12°—16° C., tusschen 800° en 900° ongeveer 3°—12° C., tusschen 900° en 1000° cirka 5° C. Met deze bedragen zijn dus de galvanometer-aanwijzingen in het volgende verminderd, om de ware temperatuur van 't gloeiende cylindertje te leeren kennen. Die lagere temperatuur wordt misschien ten deele verklaard door de omstandigheid, dat het vrij dikke cylindertje zich op eenigen afstand boven 't thermoelementje bevond, en bovendien eene aanzienlijke warmte-afleiding door de platina-draden kon plaats vinden, welke het cylindertje op zijne plaats bevestigd hielden. Het toermalijncylindertje, dat loodrecht op de optische as gesneden was, werd bij 900° tot 1000° C. spoedig ondoorzichtig; daarentegen bleef 't toermalijncylindertje, parallel aan de trigonale as tot 1000° C. langeren tijd doorzichtig, zoodat de soldeerplaats van het gloeiende thermoelement er, hoewel zwak, even doorheen gezien kon worden.

Ten slotte echter werd toch ook dit toermalijnplaatje bij 900° C. *on*doorzichtig; de onderzoekingen met de Haidinger'sche loupe zijn dan ook met zulk een bruinrood, dof uitziend plaatje, verricht. Wegens den, in deze kleine oventjes heerschenden, zeer steilen temperatuursgradient, was het ovendeel achter en vóór 't plaatje, aanzienlijk koeler dan het objekt zelve.

§ 5. Nadat aldus bewezen was, dat de gekozen apparatuur inderdaad geschikt was, om nauwkeurige optische temperatuurmetingen te veroorloven, werd het cylindertje, welks bovenvlak evenwijdig aan de optische as van den toermalijn gesneden was, op dezelfde wijze in den oven bevestigd; van te voren was door optisch onderzoek de richting van maximale absorptie vastgesteld, welke in het volgende als R_m zal worden onderscheiden. Het uitgestraalde licht is sterk elliptisch gepolariseerd; door wenteling van den nicol of

van 't plaatje, kan de intensiteit der straling voor trillingen in de beide hoofdrichtingen van 't kristal gemakkelijk onderzocht worden.

a) R_m staat in het veld van den pyrometer vertikaal. De polarisator staat met het trillingsvlak parallel R_m; aflezing bij 739° C.: 350 Milli-Ampères. Wordt de polarisator N thans over 90° gedraaid, dan is de belichtingsstroom der lamp slechts 344 Milli-Ampères bij 739° C. Bij wenteling van den nicol over 360°, werden in vier, van elkaar 90° afliggende hoofdstanden, de volgende aflezingen gedaan: 350 M.A.; 344 M.A.; 351 M. A., 346 M. A.; tenslotte nog weer: 351 M. A.

Derhalve is de schijnbare temperatuur van het cylindertje voor trillingen in de richting van maximale absorptie, duidelijk 14° *tot* 15° *C hooger, dan in eene richting, loodrecht daarop.*

b) R_m is thans horizontaal geplaatst; het trillingsvlak van N staat vertikaal. De aflezing bij 751° C is nu: 351 M. A., en na draaiïng van N over 90°: 356 M. A.

c) R_m is weer in stand *a*) gebracht,; de polarisator staat met zijn trillingsvlak evenwijdig aan R_m. Aflezingen: bij 756° C., eerst 358 M. A., en na draaiïng van N over 90°: 352 M. A.

d.) R_m is weer horizontaal. Bij de temperatuur 815° C zijn de aflezingen van den milli-ampère-meter: 376 M. A., en 381 M. A., al naarmate het trillingsvlak van N loodrecht, dan wel parallel aan R_m is.

e) R_m is thans vertikaal gekozen. Bij 826° C, wordt afgelezen: 388 M. A., en 383 M. A. Neemt men den nicol weg, dan wordt in *alle* richtingen afgelezen: 402 M. A.; de nu optredende schijnbare verhooging van de temperatuur vindt haren grond natuurlijk-eenvoudig in de vroeger aanwezige lichtabsorptie van nicol- en prisma-systeem, zoodat alle afgelezen aantallen M. A. eigenlijk met cirka 20 M. A. verhoogd moeten worden. (zie tabel).

f). De proeven *d* en *e* werden thans herhaald, met gebruik van een rood, vrijwel monochromatisch glas, vóor het okulair. Dezelfde aflezingen als vroeger werden gemaakt; blijkbaar is er geen noemenswaarnig verschil te vinden.

g). Wanneer alle nicols weggenomen zijn, zoowel vóór, als ook eventueel achter den pyrometer, dan blijft de instelling onveranderd, wanneer men den mikroskoop-oven over zekeren hoek draait. De terugkaatsing van het licht aan het prisma blijkt opnieuw dus geen waarneembaar effekt op de aflezingen te hebben.

h). Een nicol N' wordt achter den pyrometer aangebracht, en bij

gegeven stand van R_m over 0° 45°, en 90° gedraaid. De aflezingen waren bij 850° C:

Draaiing van N' over:	*Milli-Ampères:*
0°	415
45°	413
90°	409

i). Ten slotte werd de nicol N weder vóór den pyrometer geplaatst, en de andere natuurlijk verwijderd.

Bij 898° C. waren de aflezingen nu: 418 M. A. en 410 M. A.

Bij 963° C. evenzoo: 441 M. A., en 447 M. A.; zoodat wij resumeerend kunnen zeggen:

Ware temperatuur van het lichaam in ° C:	Aflezingen in M. A. zooals zij zonder de absorptie van den nicol zouden zijn:	Stralingstemperaturen voor trillingen in de beide hoofdrichtingen:	Verschillen:
	R_m : $\perp R_m$:	R_m : $\perp R_m$:	
739°	370 en 364	735° en 720°	15°
751	376 „ 371	750 „ 737	13
756	378 „ 372	755 „ 740	15
815	401 „ 396	811 „ 800	11
826	408 „ 403	824 „ 816	8
850	415 „ 409	846 „ 831	15
890	435 „ 429	889 „ 875	14
898	438 „ 430	895 „ 878	17
969	467 „ 461	961 „ 948	13

Gemd.: 13°.5 C.

§ 6. Het mag niet onopgemerkt blijven, dat de verschillen in gevoeligheid van het menschelijke oog, bij verschillende waarnemers duidelijk grootere en kleinere waarden dan de in de 4e kolom gegevene ten gevolge hebben, wanneer zij de temperatuurverschillen tusschen R_m en de daarop loodrechte richting trachten vast te stellen. Zoo vond de eene van ons steeds ietwat grootere waarden dan het gemiddelde van die, welke in kolom 4 vermeld zijn. Met dat al blijft het bestaan van zulk een verschil in schijnbare stralingstemperatuur natuurlijk boven allen twijfel verheven.

§ 7. Tenslotte hebben wij nog eene proefneming gedaan, waarbij de schijnbaar koudere en de schijnbaar heetere deelen van het toermalijnkristal direkt *naast elkander* bestudeerd en onmiddellijk vergeleken konden worden, zoodat het verschijnsel dan zéér frappant wordt.

Daartoe werd de oven horizontaal geplaatst, met zijne lengte-as in de richting van de optische as des kijkers; het totaalreflekteerend prisma kan dan vervallen. Vóór het objectief van den pyrometer was in plaats van den nicol *N*, eene HAIDINGER'sche loupe aangebracht, waardoor van een klein deel van het plaatje twee beelden, een gewoon en een buitengewoon beeld, verkregen werden, en dus het objekt als in twee helften verdeeld scheen. (Fig. 3).

Het onderzoek leerde, dat, in aanmerking genomen de omkeerende werking van den kijker en andere faktoren, in het *onderste* veldje slechts licht met vertikaal trillingsvlak, in het *bovenste* slechts zulk met horizontaal trillingsvlak werd doorgelaten; het vertikaal triliende licht bleek dat van den buitengewonen straal te zijn. In fig. 3 zijn deze trillingsrichtingen door de arceering van de velden aangeduid; de stippellijn moet het ver daarachter gelegene plaatje in herinnering brengen.

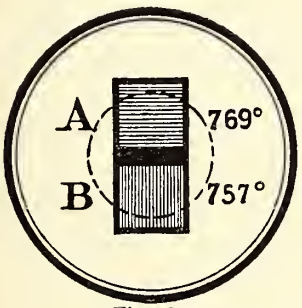


Fig. 3.

De temperatuurmeting in beide beelden, — welke gemakkelijk is uit te voeren, doordat zich bij 't bewegen van 't oog vóór het okulair, wegens de parallaxe, nu eens 't beeld van den draad der lamp voor 't ééne, dan weer voor 't andere veldje bevond, — leerde, dat bij 769° C. de benedenste helft eene stralingstemperatuur van 757° C., de bovenste eene van 769° C. scheen te bezitten. Aangezien nu, gelijk bekend is, een toermalijnplaatje evenwijdig aan de optische as in hoofdzaak licht van den *buitengewonen* straal, dat dus *in* de kristallografische hoofdsnede trilt, doorlaat, zoo is derhalve de richting van de horizontale trillingen (d. w. z. die van den gewonen straal), tevens de richting van maximale licht-absorptie.

Aangezien derhalve het veld *A* korrespondeert met diè trillingsrichting, waarin de *maximale absorptie* voor stralings-energie plaats vindt, zoo schijnt ook dáárin de temperatuur der straling het *hoogst* te zijn, — wat dus weer geheel overeenkomstig de wet van KIRCHHOFF is.

Groningen. *Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT biedt eene mededeeling aan van den Heer H. J. BACKER: *„Over de nitratie van methylureum"*.

(Mede aangeboden door den Heer VAN ROMBURGH).

Het gedrag van methylureum en van aethylureum bij nitratie wordt beschouwd als een merkwaardig voorbeeld van den verschillenden invloed, welken de methyl- en de aethylgroep op de eigenschappen eener verbinding kunnen uitoefenen [1]).

DEGNER en VON PECHMANN [2]) hebben medegedeeld, dat bij het *methylureum* de nitratie plaats heeft aan het *imino*-stikstofatoom, terwijl volgens THIELE en LACHMAN [3]) het *aethylureum* aan het *amino*-stikstofatoom wordt genitreerd. De nitratieproducten zouden dus zijn:

a, *a*-methylnitro-ureum, CH_3-N(NO_2)-CO-NH_2,

a, *b*-aethylnitro-ureum, C_2H_5-NH-CO-NH-NO_2.

Mij is nu gebleken, dat de opvatting omtrent de nitratie van het methylureum niet juist is.

D. en v. P. voerden de reactie uit, door de zwavelzure oplossing van methylureum bij lage temperatuur met de theoretische hoeveelheid aethylnitraat te behandelen. Als producten kregen zij methylnitramine en een methylnitro-ureum, smeltende onder ontleding bij 156—157°.

Ik heb de nitratie op verschillende wijzen uitgevoerd, met de theoretische hoeveelheid aethylnitraat of reëel salpeterzuur in zwavelzure oplossing, en ook door de salpeterzure verbinding van methylureum in zwavelzuur te brengen. Steeds ontstond een product, dat zich omstreeks 90—100° onder gasontwikkeling ontleedde en de samenstelling had van het methylnitro-ureum; methylnitramine werd niet gevormd.

Lost men dit product op in koude waterige ammoniak, dan praecipiteert verdund zwavelzuur hieruit het methylnitro-ureum, dat tegen 159° onder ontleding smelt.

D. en v. P. deelen mede, dat deze verbinding door ammoniak bij 100° wordt ontleed en dan methylnitramine geeft; ze besluiten hieruit, dat het *a*, *a*-methylnitro-ureum is.

Het is nu evenwel gebleken, dat deze verbinding van het smeltpunt 159° het *a*, *b*-methylnitro-ureum is. Deze structuur heb ik

[1]) DEGNER en VON PECHMANN, B. **30**, 654 (1897). Zie b.v. ook V. MEYER u. JACOBSON's Lehrb. d. Org. Chemie I², 1394 (1913).

[2]) B. **30**, 652 (1897).

[3]) A. **288**, 285 (1895).

bewezen, vooreerst door reductie tot het overeenkomstige semicarbazide, en verder door bestudeering van het gedrag tegenover verschillende basen.

a. Reductie. De reductie werd uitgevoerd langs electrochemischen weg, daar ook bij het ongesubstitueerde nitro-ureum de electrische reductie veel betere resultaten geeft dan de chemische [1]). De bewerking had plaats in verdund zwavelzure vloeistof met een kathode van vertind kopergaas. Het ontstane product gaf met benzaldehyde een semicarbazon van het smeltpunt 166°. Uit dit semicarbazon ontstond door verhitting met verdund zwavelzuur het vrije methylsemicarbazide, smeltende bij 118°. Deze verbinding gaf bij ontleding door alkaliën het ongesubstitueerde hydrazine N_2H_4, en kan dus niets anders wezen dan het hydrazino-mierenzuur-methylamide, NH_2-NH-CO-NH-CH_3. Bijgevolg was de nitroverbinding het *a*, *b*-methylnitro-ureum, $NH(NO_2)$-CO-NH-CH_3.

Ter nadere bevestiging van deze opvatting werd het methylsemicarbazide ook synthetisch bereid uit methylisocyanaat en hydrazine:

$$NH_2\text{-}NH_2 + CO : N\text{-}CH_3 = NH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_3.$$

Het product, smeltende bij 118°, bleek identiek te zijn met het door reductie verkregen methylsemicarbazide. Ook het bovengenoemde condensatieproduct met benzaldehyde (S. 166°), en de semicarbazonen, die met andere aldehyden ontstonden, waren identiek.

b. Ontleding door basen. De reactie met basen geeft een geschikt middel om te beslissen, of men met een primair nitramide te maken heeft, of wel met een alkylnitramide. Een primair nitramide Ac-NH-NO_2 zal nl. bij de hydrolyse geven nitramide NH_2NO_2, waaruit door verdere ontleding stikstofoxyduul N_2O ontstaat, maar een alkylnitramide Ac-$N(NO_2)$R geeft het monoalkylnitramine $RNHNO_2$.

De reactie van het *a*,*a*- en van het *a*,*b*-methylnitro-ureum met kaliumhydroxyde zal dus door de volgende vergelijkingen worden voorgesteld:

$$a,a\text{ —. } CH_3\text{-}N(NO_2)\text{-}CO\text{-}NH_2 + 3KOH =$$
$$= CH_3\text{-}N\text{-}NO_2K + K_2CO_3 + NH_3 + H_2O. \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$
$$a,b\text{ —. } CH_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NHNO_2 + 2\,KOH =$$
$$= CH_3\text{-}NH_2 + K_2CO_3 + N_2O + H_2O. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Het methylnitro-ureum van het smeltpunt 159° geeft bij verhitting met basen één molecuul stikstofoxyduul; bovendien ontstaat methylamine, maar er vormt zich geen methylnitramine. Deze waarnemingen komen alle overeen met vergelijking II, en ze strijden alle met vergelijking I.

[1]) R. 31, 25 (1912).

De reactie van primaire nitramiden en alkylnitramiden met ammoniak is eenigszins anders dan die met alkaliën, maar toch even goed geschikt om de beide klassen te onderscheiden. De ontleding der twee isomeren door ammoniak wordt door de volgende vergelijkingen weergegeven :

$$a,a\text{ — }.\ CH_3\text{-}N(NO_2)\text{-}CO\text{-}NH_2 + 2\,NH_3 = \\ = CH_3\text{-}N\text{-}NO_2NH_4 + NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \quad . \quad . \quad (III)$$

$$a,b\text{ — }.\ CH_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NO_2 + NH_3 = \\ = CH_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + N_2O + H_2O \quad . \quad . \quad (IV)$$

De verbinding van 159° geeft bij de ontleding door ammoniak methylureum (aangetoond als nitrosoderivaat), en er vormt zich geen methylnitramine. Dit klopt met vergelijking IV en strijdt met vergelijking III.

De reacties met alkaliën en ammoniak bewijzen dus, dat het methylnitro-ureum van het smeltpunt 159° inderdaad is de *a,b*-verbinding.

Verder heb ik nog onderzocht het ongezuiverde nitratieproduct van methylureum, voordat het met ammoniak werd behandeld.

Dit product, hetgeen zeer onscherp omstreeks 90—100° met gasontwikkeling smelt, heeft de empirische samenstelling van het methylnitro-ureum, en toch krijgt men door de zuivering met ammoniak slechts ongeveer het halve gewicht aan *a,b*-methylnitro-ureum. Het vermoeden ligt dus voor de hand, dat de bijmenging bestaat uit het isomeer, het *a,a*-methylnitro-ureum.

Inderdaad vormt zich uit dit ruwe product bij ontleding met alkaliën en met ammoniak methylnitramine, hetgeen ik door het smeltpunt en verdere eigenschappen heb kunnen aantoonen. Bij de ontleding met barytwater werd een hoeveelheid methylnitramine verkregen, die wees op de aanwezigheid van 40% *a, a*-methylnitro-ureum.

De hoeveelheid stikstofoxydul, die bij verhitting met kaliumhydroxyde ontstond, wees op 55% *a,b*-verbinding in het mengsel.

Samenvatting der resultaten.

1. Bij het nitreeren van methylureum in zwavelzure oplossing ontstaat een mengsel van de twee isomere mononitroderivaten.

2. Behandelt men dit mengsel met koude ammoniakoplossing, dan wordt het *a, a*-methylnitro-ureum ontleed, terwijl de *a, b*-verbinding in haar ammoniumzout overgaat, en door toevoeging van een zuur in zuiveren toestand wordt gewonnen.

De structuur van dit *a, b*-methylnitro-ureum wordt bewezen:

a. door reductie; er ontstaat hydrazino-mierenzuur-methylamide NH_2-NH-CO-NH-CH_3, waarvan de samenstelling blijkt langs analytischen weg (vorming van hydrazine door verhitting met alkaliën), en langs synthetischen weg (bereiding uit N_2H_4 en $CONCH_3$).

b. door de ontleding met alkaliën en ammoniak, die in alle opzichten overeenstemt met de formule der *a, b*-verbinding en strijdt met de formule der *a, a*-verbinding.

3. Het mengsel der isomeren, dat bij een der nitratieproeven ontstond, bevatte omstreeks 55 % van het *a, b*-methylnitro-ureum, en, blijkens de ontleding met basen, ruim 40 % der *a, a*-verbinding.

4. Het tot dusverre aangenomen principieele verschil tusschen methylureum en aethylureum in hun gedrag tegenover nitratiemiddelen is hiermede vervallen.

De experimenteele bizonderheden en de bij deze studie verkregen nieuwe verbindingen zullen elders worden beschreven.

Plantenkunde. — De Heer Went biedt een mededeeling aan van den Heer J. A. Honing: „*Kruisingsproeven met Canna indica*".

(Mede aangeboden door den Heer J. W. Moll).

Onder de planten, die mijn Javaansche tuinman in het begin van 1910 aanbracht om de kale ruimte rondom het huis eenigszins op een tuin te doen gelijken, behoorden ook twee variëteiten van *Canna*, die verwilderd op den hoogen oever van de Delirivier voorkwamen. De ééne had geheel groene bladen, groene schutbladen, een groenen stengel, kleine roode bloemen met iets geel in het labellum en vruchten, die in onrijpen toestand groen zijn. Deze variëteit komt geheel overeen met de planten, gekweekt uit zaden, die ik als *Canna indica* van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg ontving. De andere had iets donkerder bladen met een rooden rand en ook iets donkerder roode bloemen. Verder was de stengel donkerrood evenals de kegelvormige papillen op de onrijpe vruchten.

Indien toen reeds Baur's „Einführung in die experimentelle Vererbungslehre" verschenen was, zou ik waarschijnlijk twee andere vormen gekozen hebben, die in meer kenmerken verschillen, ten einde te kunnen nagaan, of er verband kan bestaan tusschen de reductiedeeling en de Mendel-splitsing, zooals Baur zich deze als mogelijk voorstelt. Daar *Canna indica* in de geslachtscellen slechts

3 chromosomen bezit, zouden niet meer dan drie eigenschappen onafhankelijk van elkaar kunnen mendelen, indien de bastaardsplitsing berustte op de verdeeling der chromosomen van vader en moeder.

De kans, dat twee variëteiten, die uiterlijk alleen verschillen door het bezit en het gemis van een roode kleur in bijna alle bovenaardsche organen, daarmede in meer dan drie kenmerken verschillen, is op het eerste gezicht klein. Toch moet dit hier het geval zijn, want èn uit de verhoudingen, waarin de zelfbestoven „roode" planten splitsen, èn uit die van de tweede generatie der bastaarden blijkt, dat alleen reeds voor den rooden rand der bladen het samentreffen van drie factoren noodzakelijk is, terwijl de kleur der vruchten minstens nog één factor meer vereischt. Daardoor zijn de kruisingen uit theoretisch oogpunt van grooter gewicht geworden dan ik aanvankelijk kon vermoeden.

De *Canna indica* zonder de roode kleurstof is tot in de vierde generatie constant gebleven. In het geheel heb ik er 165 exemplaren van gehad, afkomstig van 14 moederplanten. Alle stammen af van één „groene" *G* 11.

De „roode" Canna bleek bij uitzaaien een bastaard te zijn. Van slechts twee exemplaren, *R* 4 en *R* 13, verkreeg ik door zelfbestuiving zaden, van de meeste andere slechts wat zaden na vrije bestuiving. Dat maakt het waarschijnlijk, dat deze planten homozygotisch „rood" waren, want zeer dikwijls kreeg ik later geen of weinig zaden van de zuiver „roode" individuen en een voldoend aantal van de bastaarden. Van 20 afstammelingen van *R* 4 en van 25 van *R* 13 werd na zelfbestuiving zaad gewonnen en hoewel in vele gevallen door het geringe aantal exemplaren de verhoudingen niet geheel zeker zijn, staat toch vast, dat splitsing optreedt op drie verschillende wijzen:

a. volgens de verhoudingen 3 : 1 (b.v. 27 rood en 10 groen; 44 rood en 15 groen; 69 rood en 19 groen; 24 rood en 8 groen).

b volgens de verhouding 9 : 7 (b.v. 146 rood en 123 groen [theoretisch 151,3 rood en 117,7 groen]; 53 rood en 38 groen [theoretisch 51,2 rood en 39,8 groen]; 31 rood en 24 groen [theor. 30,9 en 24,1]; 41 rood en 29 groen [theor. 39,4 en 30,6]).

c, volgens 27 : 37 (7 rood en 10 groen [theor. 7,2 en 9,8]; 11 rood en 15 groen [theor. 11,0 en 15,0].

Deze verhoudingen wijzen op splitsing volgens drie mendelende factoren, wat ook door die der tweede generatie bastaarden volkomen bevestigd wordt. Men kan voor het kenmerk van den rooden blad-

rand de „roode" Canna dus voorstellen als *AABBCC* en de zuiver groene *G* 11 als *aabbcc*.

Daar *R* 4 (9 rood en 4 groen), *R* 4—1 (27 rood en 10 groen), *R* 4—1—1 (19 rood en 7 groen) en ook de 4e generatie *R* 4—1—1—1 (10 rood en 3 groen) splitsen volgens 3 : 1, moet *R* 4, indien men ten minste aanneemt, dat de drie factoren onafhankelijk van elkaar zijn, voor één dezer drie heterozygoot wezen en homozygoot voor de beide andere, b.v. *AaBBCC*. die in de volgende generatie 1 *AABBCC* : 2 *AaBBCC* : 1 *aaBBCC* oplevert. Maar dan moeten ook alle afstammelingen van *R* 4 splitsen volgens 3 : 1, voor zoover ze niet zuiver „rood" of „groen" zijn. Echter *R* 4—1—11 splitste volgens 9 : 7 (146 rood en 123 groen) en *R* 4—1—14 eveneens (53 rood en 38 groen). Deze zouden we dus kunnen voorstellen als *AaBbCC* of *AaBBCc* b.v., omdat ze blijkbaar voor twee factoren in plaats van voor één heterozygoot zijn. Daar nu *AaBbCC* niet zoo maar uit *AaBBCC* kan voortkomen, weten wij, dat de voorstelling *AaBBCC* voor *R* 4 onjuist moet wezen en dat *R* 4 ook voor minstens twee factoren heterozygoot geweest moet zijn, zich echter gedragen heeft, alsof het dat slechts voor één factor was, en dat dus die twee factoren niet onafhankelijk van elkaar gemendeld hebben.

Passen wij dezelfde redeneering toe op *R* 13—1, die eveneens splitst volgens 3 : 1 (nl. 20 rood en 9 groen), terwijl *R* 13—1—13 uiteenvalt in de verhouding 27 : 37 (7 rood en 10 groen), dan komen wij tot de conclusie, dat *R* 13—1 voor drie factoren heterozygoot geweest moet zijn, dus *Aa Bb Cc*, en zich toch gedroeg als een bastaard met slechts één half-vertegenwoordigden factor, m.a.w. de drie factoren waren niet onafhankelijk doch verbonden alsof het er slechts één was.

Zekerheid hieromtrent geven de tweede generaties der kruisingen van „zuiver rood" met „zuiver groen". Alle exemplaren der F_1 beantwoorden aan de formule *Aa Bb Cc*. Toch heeft in *F* 2, evenals bij de zelfbestoven kinderen van *R* 4 en *R* 13 het geval was, splitsing plaats, niet alleen volgens 27 : 37, doch ook volgens de verhoudingen 3 : 1 en 9 : 7, zooals uit de volgende tabel blijkt.

Waarschijnlijk maakt men geen groote fout, wanneer alle gevallen met meer „groene" dan „roode" exemplaren beschouwd worden als te splitsen volgens de verhouding 27 rood tegen 37 groen, die met iets meer „rooden" dan „groenen" als behoorende tot die, welke splitsen volgens 9 : 7 en ten derde de gevallen met meer dan twee maal zooveel „rooden" als „groenen" als tot de categorie met splitsing volgens 3 : 1. Telt men nu de cijfers dezer drie groepen te zamen,

TABEL.

Splitsing in de tweede generatie der bastaarden na kruising van groene met zuiver roodrandige exemplaren.

Eerste generatie	Tweede generatie			Komt overeen met de verhouding	Theoretisch	
	Aantal	rood	groen		rood	groen
(*G* 11—5) × (*R* 13—4) *R* 1	31	14	17	27 : 37	13.1	17.9
R 3	51	29	22	9 : 7	28.7	22.3
R 4	25	12	13	27 : 37?	—	—
(*R* 13—4) × (*G* 11—6) *R* 1	52	28	24	9 : 7	29.25	22.75
R 2	39	21	18	9 : 7	21.9	17.1
(*R* 4—7) × (*G* 11—5) *R* 1	222	95	127	27 : 37	93.6	128.3
R 2	23	10	13	27 : 37	9.7	13.3
R 3	18	8	10	27 : 37?	—	—
R 4	195	83	112	27 : 37	82.3	112.7
R 5	58	28	30	27 : 37?	24.5	33.5
R 6	62	45	17	3 : 1	46.5	15.5
R 7	77	36	41	27 : 37	32.5	44.5
(R4-7) × (*R*4-4 groen) *R* 1	18	7	11	27 : 37?	—	—
R 3	17	8	9	27 : 37?	—	—
R 5	13	9	4	3 : 1?	—	—
R 6	16	10	6	9 : 7?	—	—
R 7	38	18	20	27 : 37?	—	—

dan geloof ik, dat de overeenstemming van die sommen met de berekende cijfers voldoende is:

Aard der splitsing	Gevonden		Berekend	
	rood	groen	rood	groen
Volgens 3 : 1	54	21	56.25	18.75
„ 9 : 7	88	70	88.9	69.1
„ 27 : 37	319	403	304.6	417.4

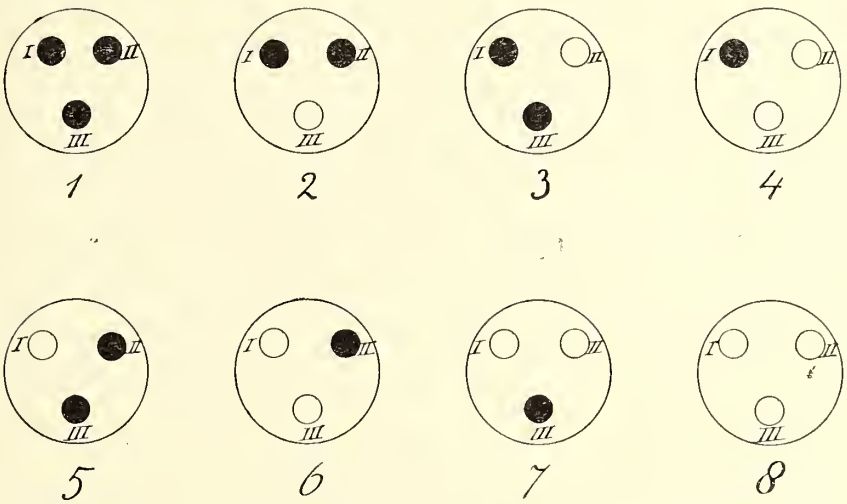
Ouders, die voor drie factoren bastaardnatuur bezitten, kunnen die drie factoren dus op verschillende wijze over hun kinderen

verdeelen en wel zóó, dat de verhoudingsgetallen er op wijzen, dat òf alle drie onafhankelijk van elkaar splitsen, òf dat twee verbonden zijn en de derde vrij blijft òf dat alle drie aan elkaar gekoppeld zijn.

Met Baur's hypothese is dit verschijnsel gemakkelijk te verklaren. De factoren *A*, *B* en *C* kunnen als volgt over de drie chromosomen verdeeld zijn:

1. *A*, *B* en *C* alle in één chromosoom, b.v. in *I*.
2. *A* en *B* samen in één chromosoom, b.v. in *I* en *C* in een ander, b.v. *II*.
3. *A*, *B* en *C* in drie verschillende chromosomen, b.v. *A* in *I*, *B* in *II* en *C* in *III*.

Door substitutie vindt men alle andere mogelijke combinaties, die echter geen andere verhoudingsgetallen opleveren dan de gegeven voorbeelden, die men kan voorstellen, gelijk Baur op bladzijde 178 van zijn boek doet, met b.v. zwart voor de chromosomen der „roode" planten en wit voor de „groenen". De formules der geslachtscellen zien er dan zoo uit.



1 2 3 4

5 6 7 8

Figuur	1e geval	2e geval	3e geval
1	*ABC*	*ABC*	*ABC*
2	*ABC*	*ABC*	*ABc*
3	*ABC*	*ABc*	*AbC*
4	*ABC*	*ABc*	*Abc*
5	*abc*	*abC*	*aBC*
6	*abc*	*abC*	*aBc*
7	*abc*	*abc*	*abC*
8	*abc*	*abc*	*abc*
Aantal combinaties	2	4	8

In het eerste geval ontstaan slechts kiemcellen van de constitutie *ABC* en abc. Bij zelfbestuiving moet dus splitsing volgen van 3 „rooden" tegen 1 „groene". In het tweede geval zijn er vier soorten stuifmeelkorrels en vier soorten eicellen, waardoor F_2 zal splitsen volgens de verhouding 9 „rood" tegen 7 „groen". In het derde geval zijn er acht verschillende geslachtscellen en heeft splitsing plaats volgens 27 „rood" tegen 37 „groen".

Baur's hypothetische voorbeeld van Canna's, die in drie kenmerken verschillen, betreft één blad-, één stengel- en één bloemkenmerk, die onafhankelijk van elkaar zouden mendelen. Nu blijkt, dat, als wij ons aan de bestaande voorstellingen houden, drie bladkenmerken, die men misschien geneigd zou zijn in één chromosoom te vermoeden, zich gedragen, alsof ze ook over twee of drie chromosomen verdeeld kunnen zijn, wat wel voor de oplossing en dooreenmenging der chromosomen in het synapsis-stadium zou pleiten.

De 17 groene exemplaren uit $(R\,4-7) \times (G\,11—5)\,R\,6$ zijn alle uitgeplant, de meeste stierven echter en slechts 6 werden zóó groot, dat met zekerheid uit te maken was, dat ze in bladrand geheel overeenstemden met de zuiver groene afstammelingen van $G\,11$. Ze mogen dus werkelijk als *aabbcc* voorgesteld worden. Wat de vruchten betreft verschillen ze echter. Terwijl die van $G\,11$ en haar kinderen hoogstens een nauwelijks opvallend rood topje aan enkele kegeltjes op den vruchtwand bezitten, waren de vruchtbeginsels van één der „groene" exemplaren van $(R\,4—7) \times (G\,11—5)\,R\,6$ duidelijk rood, evenals dit het geval was bij een deel der exemplaren, die totaal geen rood in den bladrand bezaten, uit $(R4-7) \times (G\,11—5)\,R1$. Een zusterexemplaar had evenwel groene vruchtbeginsels, zoodat voor den factor rood in de vruchten wel degelijk splitsing optreedt, onafhankelijk dus van de drie bladrandfactoren, die bijeen blijven.

Doordat het rood in de vruchten zeer variabel is, ook aan een en dezelfde plant, is het mij nog niet gelukt met zekerheid het aantal factoren er voor te bepalen. Ik kan alleen zeggen, dat minstens één er van zich onafhankelijk van de drie bladrandfactoren gedragen kan.

Tot nu is er over de splitsing in „rood" en „groen" gesproken, alsof alle „groene" individuen gelijk waren. In werkelijkheid is dit echter niet het geval. Bij zaaisels, die niet ouder dan 1 à 2 maanden zijn, kan men niet anders dan van roodrandig en groen spreken, omdat er niets anders te zien is. Plant men evenwel de „groene" exemplaren uit, dan blijkt een paar maanden later, dat slechts een deel geheel groen is, zooals $G\,11$, doch andere exemplaren aan de

bovenste bladhelft, het duidelijkst bij den top van jonge nog opgerolde bladen, een smal rood randje vertoonen. Dit is de eenige der drie factoren, die afzonderlijk zichtbaar wordt. Indien hij heterozygotisch aanwezig is, heeft splitsing plaats in de verhouding 3 met en 1 zonder, b.v. van $R\,4—2$ (groen) — 3 verkreeg ik 46 groote planten, waarvan 35 met smal rood randje en 11 zonder. Evenzoo waren er van 35 exemplaren van $R\,13—1—1$ (groen) 27 met en 8 zonder.

Ook in $F2$ der kruisingen neemt men deze splitsing waar. Van de 125 geplante „groene" exemplaren van $(R\,4—7) \times G\,11—5)\,R1$ kreeg ik er slechts 51 in bloei, de andere stierven door de aanhoudende regens. Bij de splitsing volgens 27 : 37 (zie de tabel) moeten $37 — 16 = 21$ planten voorkomen, die het smalle roode randje vertoonen, tegen 16 werkelijk „groene". Volgens die verhouding berekend, wordt het aantal met fijn rood randje 28,94 en dat der „groenen" 22,05. De gevonden cijfers waren 30 en 21, wat zeker voldoende overeenstemt. Het is misschien niet overbodig hieraan nog toe te voegen, dat de 6 exemplaren, overgebleven van de 17 „groenen" uit $(R\,4—7) \times (G\,11—5)\,R\,6$, werkelijk „groen" waren, zonder smal rood randje aan de bladen.

Nieuwe kruisingen van dezelfde twee vormen, doch beide van andere herkomst, zijn onderwijl verricht, evenals de kruising tusschen $R\,13—4—3$ en Canna glauca, die in minstens tien kenmerken verschillen, waarschijnlijk nog in meer. De geheele $F1$ is echter tot heden slechts één exemplaar, waarvan nog blijken moet of het fertiel is. De bladvorm is intermediair tusschen beide; de bladen hebben iets van het wasachtige van de moeder en den rooden rand van den vader.

Medan (*Sumatra*), Januari 1914.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt eene mededeeling aan over; *„Allotropie en elektromotorisch Evenwicht."*

In mijne rede „Allotropieën", gehouden op den 16den Mei 1904, ter gelegenheid der inwijding van het van 't Hoff-Laboratorium te Utrecht, (welke rede als brochure en tevens in het Chemisch Weekblad [1]) is verschenen), heb ik de aandacht mijner hoorders (lezers) gevestigd op het belang, dat een systematische studie van dit verschijnsel zou hebben. Ik schetste toen tevens den weg, dien ik

[1]) Chem. Weekbl. **1**, 481. (1903/04).

wenschte in te slaan bij de voortzetting der onderzoekingen, die ik sinds 1899 in die richting met mijne medewerkers had uitgevoerd.

Sedert heeft ook de Heer A. Smits te Amsterdam de allotropie als arbeidsveld gekozen. Daarover worde op deze plaats niet uitgeweid.

Wèl meen ik de aandacht te moeten vestigen op den tot misverstand leidenden vorm, die de publikaties van den Heer A. Smits kenmerkt.

In hooge mate komt die wederom tot uiting in zijne mededeeling in deze verslagen blz. 642, (Zittingsverslag van 27 December 1913).

Aldaar leest men:

„In verband met het voorgaande is het gewenscht er de aandacht op te vestigen, dat volgens deze beschouwingen *het contact met de oplossing van een zout van het metaal versnellend werken moet op innerlijke evenwichtsinstelling van het metaal.*"

De Heer A. Smits heeft deze woorden gekursiveerd; hij heeft echter vergeten in den tekst of in een noot te vermelden, dat dit feit reeds 15 jaren geleden door Ernst Cohen en C. van Eyk [1]) bij hunne onderzoekingen over de allotropie van het tin is gevonden. Bovendien vergeet hij er op te wijzen, dat een verklaring van dit thans algemeen bekend verschijnsel, (dat men zelfs in de elementaire leerboeken vermeld vindt), reeds 15 jaren geleden door mij is gegegeven [2]) en dat ik daarvan met mijne medewerkers wederom gebruik heb gemaakt in de recente onderzoekingen over de allotropie van bismuth, kadmium, koper en zink.

De boven aangehaalde passage is zóó treffend, dat voor het oogenblik de bespreking van de andere voorbeelden van denzelfden aard overbodig mag worden geacht.

Steeds heb ik het voornemen gehad mij van opmerkingen in deze te onthouden. Daar echter zoowel Nederlandsche als buitenlandsche vakgenooten in steeds sterker mate aanstoot hebben genomen aan de gedragslijn, door den heer A. Smits gevolgd, heb ik gemeend het stilzwijgen te moeten verbreken.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Januari 1914.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik. Chem. **30**, 601 (1899).
[2]) Zeitschr. f. Physik. Chem. **30**, 623 (1899).

Geologie. — De Heer WICHMANN biedt eene mededeeling aan van den Heer L. RUTTEN: *„Elephas antiquus Falc. uit de Waal bij Nijmegen."*

(Mede aangeboden door den Heer MAX WEBER).

De baggerwerken in de Waal hebben uit de omgeving van Nijmegen reeds menige vondst van diluviale zoogdieren aan den dag gebracht.

Verreweg de meeste der gevonden beenderen behooren — zooals trouwens bijna alle uit onze rivieren opgebaggerde zoogdierresten — hetzij aan dieren uit de mammoethfauna[1]), hetzij aan dieren uit de postglaciale fauna toe.

Een kiesfragment van Elephas meridionalis uit de Waal bij Nijmegen[2]) maakt op dezen regel eene uitzondering en deze vondst bewees, dat er in den ondergrond van de omgeving van Nijmegen ook pliocene afzettingen moeten voorkomen.

De heer G. M. KAM te Nijmegen, die met prijzenswaardigen ijver alle zoogdierresten, die in de buurt dezer stad gevonden worden, bijeenbrengt, vertoonde mij kortgeleden een aantal nieuwgevonden, typische kiezen van Elephas primigenius Blum. en bovendien een kies, die ontwijfelbaar tot El. antiquus Falc. behoort en die, evenals de mammoethtanden, uit de Waal opgebaggerd was.

Hoewel de groote stratigraphische waarde, die men vroeger aan Elephas antiquus toekende, eenigszins geschokt is, doordat men meent gevonden te hebben, dat de antiquus fauna en de primigenius-fauna meer facieel dan stratigraphisch van elkaar verschillen[3]), schijnen toch voor ons land de weinige fossielen, die men uit de antiquus-fauna kent, onder te zijn dan de resten uit de primigenius-fauna.

De nieuw gevonden kies is zeer waarschijnlijk een derde, ware kies uit de linker onderkaak. Hij is al ver afgekauwd, zoodat aan den voorkant enkele lamellen reeds geheel verdwenen zijn. Nu zijn nog aanwezig — $^1/_2$ 12 x op 221 $\times$ 68 $\times$ 117 mm Bij het afkauwen ontstaan aan elke lamel eerst eene mediane, bandvormige en twee zijdelingsche, ringvormige figuren, die lang gescheiden blijven, maar ten slotte tot een duidelijk ruitvormige figuur samen-

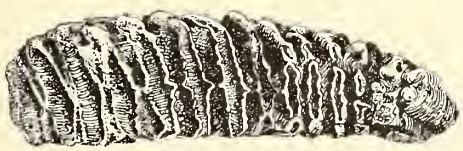


Fig. 1.

[1]) L. RUTTEN. Die diluvialen Säugetiere der Niederlande. Diss. Utrecht, 1909.

[2]) L. RUTTEN. Ibid., p. 15—16.

[3]) O.a. W. SOERGEL. Elephas trogontherii Pohl. und Elephas antiquus Falc. Palaeontographica. LX. 1912.

smelten zoodat de kauwfiguren van twee opeenvolgende lamellen elkaar in het midden aanraken. (fig. 1). Het email is $2^1/_2$—3 mm. dik en sterk geplooid, De opgesomde dimensies en kenmerken zijn alle uiterst typisch voor Elephas antiquus Falc.

De kies was weinig afgerold en bevatte tusschen de lamellen nog een weinig ijzerhoudend kwartszand en rolsteentjes van kwartsiet.

Veel minder typisch is een afkauwingsrest van een andere kies, die ook waarschijnlijk tot El. antiquus behoort (fig. 2).

Fig. 2.

Hij bevat nog 4 lamellen op 55×56 mm. en is waarschijnlijk een stuk van een eerste ware kies uit de bovenkaak. Het zeer sterk geplooide email is 2—$2^1/_2$ mm. dik. De afkauwingsfiguren zijn nauwelijks ruitvormig te noemen ; we moeten echter bedenken, dat, naarmate de afkauwing van een kies toeneemt, deze figuren haar typisch karakter verliezen. In geen geval behoort dit fossiel tot El. primigenius; de smalte van den kies schijnt nog het meest op El. antiquus te wijzen.

Natuurkunde. — De Heer Van der Waals biedt eene mededeeling aan: *„Het volume der molekulen, en het volume der samenstellende atomen"*.

Ik meen als bekend te mogen aannemen, dat bij normale stoffen door de kritische grootheden, op eenvoudige wijze berekend kan worden het volume der molekulen, uitgedrukt in deelen van het gasvolume, bij 0° en 1 atmosfeer druk. Als men nog niet in rekening brengt, dat de grootheid b der toestandsvergelijking met v afneemt, vindt men

$$\frac{RT_k}{p_k} = 8\,b$$

$$\text{of } \frac{T_k}{p_k} = \frac{8 \times 273}{(1+a)(1-b)}\,b,$$

waarin b dan 4 maal het volume der molekulen voorstelt. Brengt men ook in rekening dat deze factor 4 afneemt als het volume, zooals bij de kritische omstandigheden het geval is, tot bijna $2\,b$ is afgedaald, dan vindt men bij benadering

$$\frac{T_k}{p_k} = \frac{7 \times 273}{(1+a)(1-b)}\,b_g$$

En was deze factor 7 werkelijk voor alle stoffen even groot dan

zou $\frac{T_k}{p_k}$ bijna proportioneel zijn aan de grootte der molekulen. Daar in deze mededeeling mijn doel niet is de nauwkeurige getallenwaarde van de grootte der molekulen, en in verband daarmede de volkomen exacte getallenwaarde der samenstellende atoomvolumes, te berekenen, wat ook misschien nog niet uitvoerbaar is, o. a. door de niet volkomen kennis der exacte waarde van T_k en p_k, en deze mededeeling meer het karakter heeft van een orienteeringsarbeid op dit terrein, zal ik de grootheid $\frac{T_k}{p_k}$ als een getallenwaarde aannemen, welke werkelijk, ten minste bij benadering, proportioneel aan de grootte der molekulen is, en met behulp van deze waarde onderzoeken, wat uit deze grootte der molekulen volgt omtrent de grootte der samenstellende atomen. De grootheden T_k en p_k zijn ontleend aan het voortreffelijk Recueil des Constantes physiques van Mr. Abraham en Sacerdote.

Daar ik bij de verzadigde koolwaterstofverbindingen de eenvoudigste betrekkingen verwachtte ben ik met deze begonnen, en de waarde van T_k, p_k en $\frac{T_k}{p_k}$ laat ik hier volgen.

	T_k	p_k	$\frac{T_k}{p_k}$		berekend
Methaan	191,2	54,9	3,483	CH_4	3,483
Ethaan	305,16	48,86	6,2456	C_2H_6	6,243
Propaan	370	45	8,2222	C_3H_8	9,003
Butaan	niet opgegeven.				11,763
Pentaan	470,2	33,03	14,236	C_5H_{12}	14,523
Isopentaan	460,8	32,93	14,	C_5H_{12}	14,523
Hexaan	507,8	29,76	17,06	C_6H_{14}	17,283
Heptaan	539,9	26,86	20,01	C_7H_{16}	20,043
Octaan	569,2	24,64	23,1	C_8H_{18}	22,803
Decaan	603,4	21,3	28,35	$C_{10}H_{22}$	28,323

Voor de vermeerdering van het molekulairvolume ten gevolge van het intreden van 1 atoom C en 2 atomen H in het molekuul CH_4 vindt men achtereenvolgens de waarden

2,7626
2,37
2,668
2,7134
2,753
2,802

en met Decaan—Aethaan 2,781.

Het onverklaarbaar kleine bedrag bij Propaan, is niet in staat den indruk weg te nemen dat het volume bij deze verzadigde koolwaterstoffen regelmatig en gelijk grooter wordt, als telkens 1 atoom C en 2 atomen H intreden, en als men op de bijna gelijkheid van $\frac{T_k}{p_k}$ voor Pentaan en Isopentaan let, komt men ook tot het vermoeden dat, ten minste in deze gevallen een verschikking der atomen geen invloed van beteekenis is. Kiest men voor het gemiddelde van bovenstaande waarden (met uitsluiting van 2,37) 2,76, dan zouden de volumes zijn, zooals de berekende waarden van de vorige tabel aangeven. Men ziet dat de verschillen behalve bij Propaan gering zijn, en komt licht tot de vraag of er bij deze stof een oorzaak van fout in de bepaling der kritische grootheden aanwezig was, bijv. een zekere graad van onzuiverheid.

Stelt men in het vervolg door C het volume van het atoom koolstof voor en door H het volume van het atoom waterstof, dan heeft men dus de twee volgende vergelijkingen voor de bepaling dezer twee grootheden :

$$C + 4\,H = 3{,}483$$
$$C + 2\,H = 2{,}76\ ^{1})$$

of $H = \frac{0{,}723}{2} = 0{,}3615$ en $C = 2{,}037$.

Sommige andere bepalingen, die straks besproken zullen worden, hebben mij C beneden 2 als mogelijk doen stellen. Met $C = 1{,}9$ zou, met behoud van $CH_4 = 3{,}483$, H gelijk zijn aan 0,396. Dan zou CH_2 gedaald zijn tot 2,691, dus nog weinig veranderd. Maar hetzij men aanneemt $H = 0{,}3615$ of $H = 0{,}396$, dan blijkt er een groot verschil te zijn, met het volume van H of H_2 zooals dit uit de kritische gegevens van waterstof zou volgen. Met $T_k = 32$ en $p_k = 19{,}4$ vindt men $\frac{T_k}{p_k} = 1{,}65$. En als men voor het molekuul zou aannemen, zooals ook ik in den beginne stelde, de formule H_2, dan zou daaruit volgen $H = 0{,}825$, een waarde die zeker niet in harmonie is met de hier boven berekende waarde. En het verschil is zoo groot, dat ik reeds weder op het punt stond, om wat ik meermalen vermoed had, te besluiten dat men op deze wijze niet zou kunnen

---

[1]) Uit methylethylethylene(iso), dat zonder op de structuur te letten tot formule heeft $C_5H_{10} = 5\,(CH_2)$, vindt men $\frac{Tk}{pk} = 13{,}69$, wat tot $CH_2 = 2{,}738$ zou voeren. Maar uit ethylene, dat 2 (CH_2) tot formule heeft, zou men iets te groot vinden nl. $2\,(CH_2) = 5{,}7$ of $CH_2 = 2{,}85$. Is deze stof eenigszins associeerend?

komen tot de kennis der atoomgrootte. Nu bedacht ik evenwel, dat ik reeds vroeger de grootte bepaald had van het waterstofmolekuul, en dat deze grootte zelfs de eerste molekuulgrootte was, die ik tenminste begroot had. Uit de waarnemingen van REGNAULT, waarbij het volume onder 1 Meter druk als eenheid van volume was aangenomen had ik waarden verkregen liggende tusschen 0,0005 en 0,0008, wat voor onze eenheid van volume overeenkomt met 0,00038 en 0,0006, waaruit voor $\frac{T_k}{p_k}$ volgen zou een waarde liggende tusschen 0,95 en 1,5. En een waarde, dicht bij 0,95 liggende, schijnt mij verreweg waarschijnlijker dan de waarde welke uit de kritische gegevens zou volgen — en doet mij besluiten dat bij die lage temperaturen waterstof zich grootendeels tot dubbelmolekulen associeert.

Maar toch blijft de waarde van het volume van het atoom H, als het gebonden is aan $\frac{1}{4}$ gedeelte van het atoom C, zeer gedecideerd kleiner, dan wanneer het gebonden is aan een tweede atoom H. En dat is een uitkomst, die mij steeds gebleken is juist te zijn n.l. dat de volumegrootte van een atoom niet alleen door zijn eigen aard wordt bepaald, maar ook door den aard van het atoom, waaraan het gebonden is. Dat is natuurlijk geheel in tegenspraak met de aanname, dat een atoom een volkomen onveranderlijk lichaampje is, door geen krachten, ook niet door *atoomkrachten*, te veranderen. Wel moet het met de molekulen in hun geheel, de eigenschap gemeen hebben onveranderlijk te zijn voor botsingskrachten der warmte en van druk. Maar bij de verbinding met andere atomen, waarbij krachten van hoogere orde in het spel komen, gedragen zij zich, ik zou bijna zeggen als weeke lichamen, die èn van gedaante èn van grootte kunnen veranderen. En de voorstelling, dat een atoom een baan van electronen is, om een vaste kern, gevormd door een punt waarin het atoomgewicht geconcentreerd is, of als het atoom bi-, tri- of tetravolent is, door 2, 3 of 4 banen, om centra, waarin $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ of $\frac{1}{4}$ van het atoomgewicht geconcentreerd is — een voorstelling, welke door de studie der lichtverschijnselen in het leven is geroepen[1]) kan hiervan de verklaring zijn. Men heeft de snelheid in de banen maar groot ten opzichte der snelheid der warmtebeweging aan te nemen om de schijnbare hardheid te verklaren, en de draaiing der molekulen om een of meer assen als aanwezig te onderstellen, om banen en platte vlakken tot een schijnbaar volume te

[1]) Men zie o.a. Dr. BOHR, Phil. Mag. 1913.

verheffen. Heeft men twee gelijksoortige atomen, die zich vereenigd hebben, dan heeft men twee electronenbanen in hetzelfde vlak gelegen, en in omgekeerden zin draaiende. Waar zij aan elkander raken of bijna raken, loopen de richtingen in den zelfden zin, en hebben wij dus aantrekking, even als dit met gelijkgerichte electrische stroomen het geval is. Maar wordt een der atomen door een van anderen aard vervangen, bijv. van grooter atoomgewicht, dan verandert de grootte van het niet veranderde atoom, omdat er een sterkere stroom op werkt, en wel dat atoom wordt kleiner, terwijl het 2de atoom grooter wordt dan het zijn zou, als het verbonden was gebleven aan een van zijn eigen aard, en het resultaat kan zijn dat het nieuwe molekuul of grooter is, of kleiner is dan, of toevallig gelijk gebleven is aan de helft der volumes van de twee molekulen, waarvan de atomen uitgewisseld zijn. Maar over de mate der veranderlijkheid zijn wij nog in het onzekere.

Maar laat ons na deze speculatieve beschouwingen terugkeeren tot het onderzoek of ook andere waarnemingen omtrent de kritische omstandigheden sluiten met de waarden van C en H, die wij voor het geval van onderlinge binding hier boven berekend hebben.

Het had reeds mijn aandacht getrokken, dat $\frac{T_k}{p_k}$ voor isopentaan iets kleiner gevonden was dan voor normaalpentaan, en dat, als dit ook bij andere iso-verbindingen het geval zou zijn, de vorige berekeningen, waarbij die verschillen niet gevonden zouden worden, niet geheel nauwkeurig zouden kunnen zijn. En strikt genomen is er reeds bij de vorige berekening op te wijzen, dat er verschillen bestaan die bij deze berekening verwaarloosd zijn. Zoo is het volume van alle atomen C gelijkgesteld, ofschoon er steeds 2 bestaan n.l. de uiterste van den keten, die aan 3 atomen H en 1 atoom C gebonden zijn, terwijl er $n-2$ atomen C zijn, die aan 2 atomen H en 2 atomen C gebonden zijn, en dus wel kleiner zullen zijn dan de 2 uiterste. Bij de isoverbindingen kan zelfs het geval voorkomen, dat een atoom aan 1 atoom H en 3 atomen C gebonden is en misschien zelfs dat één atoom C aan 4 atomen C gebonden zou zijn. Het was mij dus aangenaam dat voor een paar isoverbindingen de grootheden T_k en p_k door onderzoekingen van Sydney Young bepaald zijn — en wel voor di-isopropyl en di-isobutyl. Voor de eerste stof, waarvoor, als men niet op de constructie let, de samenstelling gelijk aan die van Hexaan is $\frac{T_k}{p_k} = 16.3$, en voor de tweede waarvan de samenstelling gelijk zou zijn aan die van Octaan is $\frac{T_k}{p_k}$ gelijk aan

22,4. Voor normale verbindingen zijn in de lijst hierboven, de waarden 17,06 en 23,1. Ook bij deze verbindingen komt weder het geval voor, dat het volume kleiner is dan voor normale, en zelfs niet onbelangrijk.

Maar ten minste voorloopig zal ik, wegens de onzekerheden op welke wijze en in welke mate de verschillen in grootte van het volume der verschillende C atomen in rekening zouden worden gebracht, nog niet beproeven de gevonden verschillen in grootte te berekenen. Bij de isobutyl bedraagt het verschil in grootte trouwens slechts 3 perc., en altijd blijft het de vraag tot hoever de nauwkeurigheid der bepaling van T_k en p_k gaat, en in hoever gerekend mag worden op de absolute zuiverheid der stof, en in hoever op de gelijkheid van den factor $\frac{7 \times 273}{(1+a)(1-b)}$ mag gerekend worden. Ik zal dus tenminste voorloopig mij nog met de approximatieve berekening vergenoegen, die ik hierboven heb gebezigd.

Bij de methyl-, ethyl-, propylverbindingen enz. heeft men een gansche reeks bepalingen van T_k en p_k, die voor de bepaling van CH_2 dienst kunnen doen. Er komt dan wel een nieuw soort van atoom, of een nieuwe atoomgroep bij, welke wij nog niet kennen, maar als die nieuwe atoomgroep op dezelfde wijze in deze verbindingen gebonden is, kan het verschil in $\frac{T_k}{p_k}$, bijv. bij de methyl- en ethylreeks, in staat stellen de waarde van CH_2 te bepalen. Zoo vinden wij de volgende waarden:

	T_k	p_k	$\frac{T_k}{p_k}$	CH_2
Methyloxyde	127,1 + 273	53	7,55	$\frac{5,57}{2} = 2.78$
Ethyloxyde	193,8 + 273	35,6	13,12	
Methyl en ethyloxyde	167,6 + 273	46,27	9,5	

Daar het getal 2.78 zoo nabij de vroegere bepaling komt, schroom ik niet de waarde $\frac{T_k}{p_k}$ voor de derde stof te klein te noemen. Men heeft daar te wachten in plaats van 9.5 de waarde 10.25. Mocht men ook aan de overige H en C atomen de vroeger gegeven waarde toekennen, dan zou er uit volgen $O = 1,3$, terwijl uit $\frac{T_k}{p_k}$ volgt $O_2 = 3$.

Zoo ook vindt men voor

	$\frac{T_k}{p_k}$	verschil
Methylacetaat	10,95	
Ethylacetaat	13,77	2,82
Propylacetaat	16,56	5,61

Hieruit zouden wij dus afleiden $CH_2 = 2{,}8$. Het abnormale van azijnzuur is in deze verbindingen dus verdwenen; uit deze verbindingen en andere door mij beproefde zou de groep CO_2 op weinig na de waarde hebben, die uit T_k en p_k voor CO_2 volgt, nl. 4,14.

Van de verbindingen tusschen Cl, en C en H kies ik er 3 om te zien in hoever de overige met behulp van de daaruit berekende waarden kunnen afgeleid worden.

Uit de waarden van T_k en p_k volgt:

Chloorethyl $C_2H_5Cl = 8{,}435$
en $C_2H_4Cl_2 = 10{,}61$
en $CHCl_3 = 10.$

Men vindt daaruit Cl—H = 2,175, wat beteekent dat als men in deze verbindingen het chlooratoom door een waterstofatoom vervangt, het volume met 2,175 toeneemt, een waarde die een andermaal gelijk 2,18 tot 2,2 gevonden werd; een tweede vergelijking is

$$Cl_4 - H_2 = 9.39.$$

Uit deze twee vergelijkingen volgt Cl = 2,52 en H = 0,345 en verder vinden wij C = 2,095, een waarde bijna gelijk aan de vroeger gevondene. Voor tetrachloorkoolstof vinden wij met deze berekende waarden van Cl, H en C voor $\frac{T_k}{p_k}$ 12,175, terwijl de rechtstreeks gevonden waarde gelijk zou zijn aan 12.4. Maar voor $CClH_3$ is geen genoegzame overeenstemming tusschen waarneming en berekening, en deze stof, levert evenals meerdere stoffen, welke uit CH_4 zijn afgeleid, te groote waarde, en is blijkbaar associeerend. Het verwonderde mij nog dat de meer chloor bevattende afgeleiden zich blijkbaar normaal gedragen. Vergelijkt men de voor Cl gevonden waarde met die van het molekuul, nl. 4,48, dan blijkt dat de verbinding van C met Cl, het atoom Cl grooter doet uitvallen dan het geval is met de verbinding van Cl met Cl. Met de uit de chloorverbindingen berekende waarden zou men vinden:

$$CH_4 = 3.475$$
$$CH_2 = 2.785$$

vergelijkt men die met de vroeger gevondene

$$CH_2 = 3.483$$

en $$CH_2 = 2.76$$

dan is er reden zich er over te verwonderen, dat de intrede van Cl in deze verbindingen de waarden van C en H nauwelijks, of misschien in het geheel niet verandert.

Ik ga nu over tot amine-verbindingen.

Men vindt voor de ethyl-verbindingen de waarden van $\frac{T_k}{p_k}$

tri-ethylamine	di-ethylamine	en ethylamine
17.7	12.25	6.818

Stelt men het volume van C gebonden aan N voor door C_N en dat van C gebonden aan C door C_c dan volgen de 3 vergelijkingen

$$N + 3(C_N + H_2 + C_c + H_3) = 17.73$$
$$N + H + 2(C_N + H_2 + C_c + H_3) = 12.25$$
$$N + 2H + (C_N + H_2 + C_c + H_3) = 6.818$$

of

$$-H + (C_N + H_2 + C_c + H_3) = 5.483$$
$$-2H + 2(C_N + H_2 + C_c + H_2) = 10.915$$

en dus $$C_N + H_2 + C_c + H_2 = 5.483 \text{ of } 5.457.$$

Stellen wij het gemiddelde dezer waarden, en nemen wij in acht dat voor $C_c + 2H$ vroeger gevonden is 2.76, dan bepalen wij:

$$C_N + 2H = 2.71.$$

Het volume van C gebonden aan N kan dus gelijkgesteld worden aan dat van C gebonden aan C.

Doen wij dat en berekenen wij daarmede de waarde van de groep (NH_3), zooals die aan de amine-verbindingen ten grondslag ligt dan vinden wij

$$(NH_3) = 1.3 \text{ ongeveer.}$$

Deze waarde is veel kleiner dan voor NH_3, dat wij Ammonia noemen. Met $T_k = 132.3$ en $p_k = 109.6$ berekenen wij deze waarde op circa 3.7. Er is dus reden voor de vraag wat er voor verschil zal bestaan tusschen deze twee atoom-groepen. Misschien moet het gezocht worden in de ligging der electronenbanen, die dan bij Ammonia zouden liggen in het equatorvlak van het trivalente stikstof-atoom en bij amine in het meridiaanvlak.

Voor propylamine zouden wij uit $\frac{T_k}{p_k}$ met $(NH_3) = 1.3$ voor de waarde van CH_2 een iets te groote waarde vinden n.l. 2.84, terwijl wij vroeger bij propaan een iets te kleine waarde vonden. Deze verschillen beschouw ik dan ook niet als werkelijk bestaande. Voor dipropylamine zou men met $1.3 + 6CH_2$ de waarde $1,3 + 16,56 =$

17.86 berekenen, terwijl uit $\frac{T_k}{p_k}$ volgt 17.74. Gelet op het benaderd karakter onzer vergelijkingen is dit als gelijk te beschouwen.

Maar de methylaminen leveren alle een te groote waarde, die ik als het gevolg van associatie beschouw, n.l. 10.575 inplaats van 9.58, 7.43 inplaats van 6.82 en 5.944 inplaats van 4.06. Bij monomethylamine is dus een sterke graad van associatie; ongeveer de helft der molekulen zijn dubbel-moleculen.

Ik ga er nu toe over de stoffen te beschouwen, waarin de cyclische binding van benzol voorkomt.

Voor benzol zelf vindt men $\frac{T_k}{p_k} = 11{,}73$, en bij alle stoffen, waarbij die cyclische binding voorkomt, is C_6H_6 kleiner dan uit de verzadigde koolwaterstoffen zou volgen. Uit de stoffen, waarin de groepeering van C en H voorkomt, zooals dit bij de koolwaterstoffen het geval is, zou 6 C alleen reeds boven of dicht bij de waarde 12 hebben. Er moet dus weder gevraagd worden, door welke bijzondere redenen de cyclische binding der 6 koolstofatomen deze kleiner maakt. Misschien is de gesloten keten, waarbij de beide uiteinden samenvallen, door de aantrekking dezer einden op elkander daarvan de oorzaak.

Dat de binding van C aan C met 3 valenties daarvan rekenschap zou kunnen geven, mag voorloopig betwijfeld worden.

Maar wat daarvan de oorzaak zij — wij zullen voor de cyclische binding $C_6H_6 = 11{,}73$ aannemen, en voor de verder in het molekuul intredende atomen, die als in de verzadigde koolwaterstoffen gegroepeerd zijn, de vroegere waarde bezigen.

Voor diphenyl vindt men $\frac{T_k}{p_k} = 24{,}17$; dat is, vergeleken met benzol iets te groot, of misschien is benzol iets te klein. Voor diphenylmethaan zou men, door bij diphenyl 2,76 op te tellen, verkrijgen, 26,93, terwijl uit $\frac{T_k}{p_k}$ zou volgen 27,3. Of die verschillen het gevolg zijn van onze *benaderde* berekening, of dat zij werkelijke beteekenis hebben, durf ik niet beslissen. Uit toluine volgt door bij benzol CH_2 op te tellen $11{,}73 + 2{,}76 = 14{,}49$, terwijl $\frac{T_k}{p_k}$ levert 14,27.

Verder vindt men :

Xyleen	(o)	voor	$\frac{T_k}{p_k}$	de	waarde	17,1	, berekend	uit	benzol	17,25
„	(m)	„	„	„	„	17,64,	„	„	„	
„	(p)	„	„	„	„	17,28,	„	„	„	

Mesityleen	voor	$\frac{T_k}{p_k}$	de	waarde	19,3	,	berekend	uit	benzol 20,01
Dureen	,,	,,	,,	,,	23,62,	,,	,,	,,	22,77
Cumeen	,,	,,	,,	,,	19,74,	,,	,,	,,	20,01
Cymeen	,,	,,	,,	,,	22,78,	,,	,,	,,	22,77

Uit Cresol (O) = 15,67 volgt voor — H + (O,H) de waarde 1,17. Laten wij de twee H tegen elkander weg, dan zou O = 1,17 zijn, terwijl wij uit de ethyl-oxyden O = 1,3 berekenden. Hadden wij à priori O = 1.3 aangenomen, dan zouden wij berekend hebben Cresol = 15,79.

Ik zou deze voorbeelden nog met meer andere kunnen vermeerderen, maar de hier bijeen gebrachte zijn m.i. voldoende om het volgende te kunnen besluiten :

1. Uit de kritische omstandigheden kan bij normaalstoffen het molekulair volume worden gevonden.

2. Het molekulair volume is gelijk aan de som van de volumes der daarin bevatte atomen.

3. Het atoomvolume is niet standvastig, maar hangt ook af van de atomen waaraan en de wijze waarop het aan andere gebonden is.

4. Door normale stoffen worden verstaan, zulke die niet associeeren of dissocieeren. Bij azijnzuur wordt voor $\frac{T_k}{p_k}$ gevonden 10,415, terwijl $C_2 H_2 O_4$ hoogstens tot 7,623 zou voeren.

5. De voorstelling, dat het volume van een atoom bepaald wordt door de grootte der electronenbanen opent het uitzicht om bij onderlinge binding de wijziging der grootte te bepalen.

Ik had dit onderzoek over de grootte van b juist aangevangen, toen ik de afdrukken ontving van een 9-tal verhandelingen van Albert P. Mathews over de grootte van a, waarin zeer merkwaardige uitkomsten zijn verkregen. Zij verschenen in het „Journal of Physical Chemistry" van 1913".

NASCHRIFT.

De vergelijking van Benzol met Naphtaline heeft mij de overtuiging gegeven, dat de kleinheid van C_6H_6, zooals trouwens te verwachten was, niet aan de H-atomen, maar aan de C-atomen moet toegeschreven worden. $\frac{T_k}{p_k}$ is voor naphtaline gelijk aan 18.91. Nu

is naphtaline gelijk aan 2 maal $\frac{2}{3}$ benzol + 2C, of $\frac{5}{3}$ benzol — 2H. Wij hebben dus de vergelijkingen:

$$18.91 = \frac{4}{3} \times 11.73 + 2C$$

en $$18.91 = \frac{5}{3} \times 11.73 - 2H$$

of $$18.91 = 15.64 + 2C$$

en $$18.91 = 19.55 - 2H$$

waarnit berekend wordt $C = 1.635$ en $H = 0.32$. De waarde van H is van de vroegere orde van grootte. Maar C is tot 0.8 van de vroegere grootte afgedaald.

Nog duidelijker blijkt dit, als men benzol vergelijkt met hexamethyleen of cyclohexaan. Bij deze laatste stof hebben wij ook de cyclische binding van 6 koolstofatomen; alleen het samenvallen van twee valenties bij koolstof is weggevallen. De formule C_6H_{12} en $\frac{T_k}{p_k} = 13.9$. De vergelijking met benzol geeft dus de twee volgende vergelijkingen:

$$6\,C + 12\,H = 13.9$$

en $$6\,C + 6\,H = 11.73$$

of $$H = 0.3616$$

en $$C = 1.593$$

Een paar inmiddels berekende waarden deel ik nog mede n. l. propylbenzol, berekend met benzol en $CH_2 = 2.76$, gelijk aan 20.01 terwijl $\frac{T_k}{p_k}$ gelijk is aan 19.772, en chloorbenzol met Cl—H = 2.185 berekend op 13.915, en gevonden 14.18.

Maar alle nitrilen blijken veel te groote waarden van $\frac{T_k}{p_k}$ en dus voor b te geven, en zijn in hooge mate associeerend. Zelfs benzonitril, maar deze nitril in mindere mate dan de anderen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag".*

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. Nadat in mijn laatste Verhandeling [1]) eenige — ook door VAN DER WAALS afgeleide — betrekkingen zijn behandeld, waarbij de benaderde vorm door een geheel nauwkeurige werd vervangen; nadat ik heb bewezen dat geen enkele factor $\theta = f(v)$ naast a/v^2, dus ook niet de factor $(1-{}^1/_2 x)^2$, wegens de z.g. schijnassociatie daaraan toegevoegd, in staat is den gang der functie $\varphi = \frac{f-1}{fk-1} \cdot \frac{\varepsilon_{coëx.}}{d_1 d_2}$ in de nabijheid der kritische temperatuur te verklaren (§ 3); nadat ik meen aangetoond te hebben dat òf a, òf b, of beide, functies van de temperatuur moeten zijn (§ 4), en nog eenige opmerkingen heb gemaakt aangaande den vorm der gereduceerde toestandsvergelijking (§ 5) — wensch ik thans iets op te merken over den vorm der afhankelijkheid der grootheid b van het volume v.

De temperatuurafhankelijkheid zal dan in een volgende Verhandeling worden beschouwd. Reeds nu kan ik echter mededeelen, dat ik er toe gekomen ben ook deze afhankelijkheid uitsluitend in b te zoeken, terwijl a onafhankelijk van de temperatuur wordt aangenomen. Ik meen, dat ook VAN DER WAALS hiertoe tenslotte is gekomen, tenminste uit een referaat (in het Chem. Weekbl. van 3 Jan. 1914, p. 29) zijner laatste publicatie „Weiteres zur Zustandsgleichung" (resumptie zijner laatste Verhandelingen in de Akademieverslagen van 13 Dec. 1912, 19 Febr., 13 Maart en 27 Maart 1913) is mij deze opvatting gebleken.

Zoo zou dan de grootheid b het geheele thermische gedrag der verschillende stoffen beheerschen, en de veranderlijkheid dezer grootheid èn van v, èn van T de oorzaak zijn, waarom het werkelijke gedrag afwijkt van dat, hetwelk zou beantwoorden aan de *ideale* VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking met a en b konstant.

Meer en meer schijnt het voorts te blijken, dat alle tot nu toe uitgedachte oorzaken die de veranderlijkheid van b zouden verklaren, toch gezamenlijk hun uitdrukking vinden in één betrekkelijk eenvoudige vergelijking.

Wanneer men de vroegere onderstelling van volkomen harde en

[1]) Dit Verslag van 25 April 1913, p. 1433—1449.

veerkrachtige bollen laat plaats maken voor die eener *geleidelijke* uitwisseling der energie tijdens de botsingen, waarbij men in laatste instantie de kinetische energie der bewegende en botsende moleculen kan opgenomen denken in het tusschenliggende medium, door welke overgang de uitwendige druk wordt bepaald — dan vervalt een deel van den grondslag der vroeger aangenomen correctie wegens *schijnverkleining*, tenminste in den ouden vorm.

Wanneer men de moleculen beschouwt als tamelijk stabiele systemen, waarvan het volume door de vergrooting van den in- en uitwendigen druk slechts weinig verandert, dan vervalt ook een groot deel der later ingevoerde correctie wegens *werkelijke verkleining*. Men wordt tot dit inzicht gevoerd, wanneer men bedenkt, hoe uiterst gering *juist bij hoogere temperaturen* de temperatuurinvloed is (wij komen hierop nog terug), zoodat het schijnt dat de molecuulsystemen zelfs door den invloed der warmtebeweging (die toch wel intensiever zal wezen dan die van den druk) slechts weinig in volume worden gewijzigd. Het schijnt dat de verhooging der temperatuur hoofdzakelijk dezen invloed heeft, dat sommige moleculen (waarvan het aantal door de bekende thermodynamische betrekkingen wordt aangegeven) *plotseling* uiteenvallen tot meer eenvoudige (of omgekeerd), wanneer door de te hooge intensiteit der inwendige bewegingen bij *die* moleculen de sterke chemische band wordt verbroken. Men heeft dan in de zich „dissocieerende" stof eenvoudig *twee soorten* van moleculen, b.v. bij N_2O_4 de moleculen N_2O_4 en NO_2 — maar beide schijnen — *zoolang zij individueel bestaan* — vrij ongevoelig te zijn voor volumeveranderingen door temperatuur of druk.

En eindelijk — wanneer men de z.g. *schijnassociatie* beschouwt als eene in het wezen der dingen liggende verschijning; ik meen in dezen zin, dat van zelf, tengevolge der botsingen en der tijdelijk werkende versterkte aantrekkende krachten, of door andere toevallige omstandigheden, *tijdelijke molecuulopeenhoopingen* worden gevormd — zoodat deze toestand van schijnassociatie [1]) voor iedere stof geheel bepaald wordt door de grootte der (gereduceerde) temperatuur en van het volume — dan komt men er vanzelf toe al de genoemde invloeden te vereenigen in ééne vergelijking $b = f(v, T)$, waarvan wij op dit oogenblik slechts den algemeenen vorm kennen, zonder dezen nog te kunnen precizeeren. Naar het mij voorkomt, zal hier het laatste woord — wat de afleiding der bedoelde vergelijking betreft — wel weer door de stralings- en quantentheorie worden gesproken.

---

[1]) Welke dus volgens deze opvatting *niets* te maken heeft met *werkelijke* associatie, als bij NO_2 en H_2O, welke geheel van *chemischen* aard is.

2. Voor wij nu de nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden aangeven, welke eenigen tijd geleden door mij werd gevonden, zij nog even geresumeerd de uitkomsten der voorgaande Verhandeling, wat de tusschen de kritische grootheden bestaande betrekkingen betreft.

Wanneer $b = f(v)$ wordt aangenomen en door b'_k en b''_k wordt aangegeven $\left(\frac{\partial b}{\partial v}\right)_k$ en $\left(\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}\right)_k$, terwijl $v_k : b_k = r$ wordt gesteld, zoo volgt uit de toestandsvergelijking

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

in de eerste plaats, door $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ en $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0$ te stellen (l. c. p. 1434 e. v.):

$$\frac{r-1}{r} = \frac{2}{3}\,\frac{1-b'_k}{1-{}^1/_3\beta''_k} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wanneer $\beta''_k = v_k\, b''_k : (1-b'_k)$ is.

Verder is

$$\left.\begin{aligned} RT_k &= \frac{8}{27}\,\lambda_1\,\frac{a}{b_k}, \text{ waarin } \lambda_1 = \frac{27}{8}\,\frac{(r-1)^2}{r^3}\,\frac{2}{1-b'_k} \\ p_k &= \frac{1}{27}\,\lambda_2\,\frac{a}{b_k^2}, \quad \text{,,} \quad \lambda_2 = \frac{27}{r^2}\left[\frac{r-1}{r}\,\frac{2}{1-b'_k} - 1\right] \end{aligned}\right\} , \quad . \quad (2)$$

Hierin zijn λ_1 en λ_2 nimmer ver van 1 verwijderd; bij stoffen, welke het meest afwijken van die, welke aan de ideale VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking zouden beantwoorden — deze laatste voortaan bij verkorting „ideale stoffen" genoemd — zijn λ_1 en λ_2 beide $= 0{,}98$.

Voor den z.g. kritischen coëfficient $s = RT_k : p_k v_k$ wordt gevonden:

$$s = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\,\frac{8}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin dus $\lambda_1 : \lambda_2$ wel altijd $= 1$ mag gesteld worden.

Tengevolge der genoemde betrekkingen wordt nu de gereduceerde toestandsvergelijking, wanneer $p : p_k = \varepsilon$, $T : T_k = m$, $v : v_k = n$, $b : v_k = \beta$ gesteld worden:

$$\left(\varepsilon + \frac{27 : \lambda_2\, r^2}{n^2}\right)(n-\beta) = sm \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Een ander stel betrekkingen wordt gevonden door invoering van den kritischen drukcoëfficient $f = \left(\frac{T\,dp}{p\,dT}\right)_k$. Maar hierbij moet rekening worden gehouden met de temperatuurafhankelijkheid der groot-

heid b. Men vindt gemakkelijk (zie p. 1446 l.c.):

$$f = \frac{RT_k}{p_k(v_k - b_k)}\left(1 + \frac{v_k}{v_k - b_k}\beta'_t\right),$$

wanneer $\beta'_t = \frac{T_k}{v_k}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_k$ voorstelt. Dit wordt derhalve:

$$f = s\frac{r}{r-1}\left(1 + \frac{r}{r-1}\beta'_t\right).$$

Stelt men nu de temperatuurcorrectie $\frac{r}{r-1}\beta'_t$ door φ voor, en bedenkt men dat $s\frac{r}{r-1}$ de waarde van f zou zijn, wanneer b (of a) *geen* functie der temperatuur ware, welke waarde wij voortaan door f' zullen voorstellen, zoo hebben wij de betrekking

$$f' = s\frac{r}{r-1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\frac{8}{r-1}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

waarin

$$f' = \frac{f}{1+\varphi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

is. Hierbij is dus f de *experimenteel* bepaalbare grootheid $\left(\frac{d\varepsilon}{dm}\right)_k$, welke echter *niet* in de verschillende betrekkingen als zoodanig zal voorkomen. Daarin komt stelselmatig de grootheid f' voor, welke met f door de betrekking (5) is verbonden. Gelukkig evenwel is φ steeds zeer klein, zoodat bij eerste benadering f' door f mag worden vervangen. Maar terwille der nauwkeurigheid hebben wij overal in het volgende f' *niet* met f geïndentificeerd.

Uit $f' = RT_k : p_k(v_k - b_k)$ volgt nu verder, wanneer wij $RT_k : (v_k - b_k)$ vervangen door $p_k + {}^a/_{v_k^2}$:

$$f' - 1 = \frac{1}{\lambda_2}\frac{27}{r^2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1^2}\frac{27}{64}s^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

zoodat wij ook de betrekkingen hebben:

$$r = \frac{3}{\sqrt{\lambda_2\frac{f'-1}{3}}} \quad ; \quad s = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\lambda_1^2}{\lambda_2}\frac{f'-1}{3}}, \quad \ldots \quad (6a)$$

terwijl thans de gereduceerde toestandsvergelijking ook kan geschreven worden:

$$\left(\varepsilon + \frac{f'-1}{n^2}\right)(n-\beta) = sm, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (c)$$

waarin dus f' steeds *iets* kleiner dan f zal zijn.

3. Nemen wij voor een *„gewone stof"* (die dus het verst van de bovengenoemde „ideale stof" afstaat) aan $s = 3{,}77$ [1]), derhalve $^1/_s = 0{,}2653$, dan behoort daarbij volgens (3) met $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$ voor r de waarde 2,12.

Voor f' vindt men dan uit (4) met $r : (r-1) = 1{,}893$ de waarde 7,136. Aangezien nu f wel iets grooter dan f' moet wezen, daar in (5) φ in elk geval positief is; maar voor f experimenteel een waarde wordt gevonden, welke bij de genoemde stoffen zoo niet zeer dicht bij 7,14 dan toch slechts weinig hooger is, zoo ziet men hieruit bevestigd, wat ik boven reeds opmerkte (zie ook l.c. p. 1446), dat φ uiterst gering zal wezen bij de kritische temperatuur, en f' en f dus zeer weinig zullen verschillen.

Uit $f' - 1 = 27 : \lambda_2 r^2$ volgt verder, met $27 : r^2 = 27 : 4{,}494 = 6{,}008$, voor λ_2 de waarde $0{,}979 = 0{,}98$.

En uit $f' = (\lambda_1 : \lambda_2) \times (8 : (r-1))$ berekent men dan met $8 : (r-1) = 7{,}143$ voor $\lambda_1 : \lambda_2$ behoorlijk de waarde $0{,}999 = 1$ terug, waarna men voor λ_1 eveneens 0,98 vindt.

De grootheden λ_1 en λ_2 zullen varieeren tusschen 0,98 en 1, naarmate men door het gansche stoffengebied van „gewone stoffen" tot „ideale stoffen" afdaalt. Hierbij zal gelijktijdig r van 2,12 tot 3 varieeren, s van 3,77 tot 2,67 en f van 7 tot 4.

Uit de in (2) aangegeven betrekking voor λ_1 vindt men vervolgens:

$$1 - b'_k = 0{,}9085 \quad ; \quad b'_k = 0{,}0915.$$

De waarde van β'_k kan worden berekend uit (1). Men vindt dan:

$$\beta''_k = v_k b''_k : (1 - b'_k) = -0{,}4398 \quad ; \quad v_k b''_k = -0{,}3996.$$

In het bovenstaande is slechts *schijnbaar* uitgegaan van ééne grondgrootheid, nl. s, waaruit wij $r = 2{,}12$ hebben berekend. Want daarbij werd gebruik gemaakt van de omstandigheid, dat $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$ mag gesteld worden.

Wij hadden dus eigenlijk *twee* grootheden, nl. s en r, moeten aannemen, waaruit dan alle andere grootheden kunnen berekend worden. Voor r hadden wij dan 2,12 kunnen *aannemen*, en hadden dan $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$ *gevonden*. Maar beter is het uittegaan van twee grootheden, welke *experimenteel* bepaalbaar zijn. En hiervoor komen *voorloopig* in aanmerking s en f', al hangt dan ook s af van de nauwkeurige bepaling van de *kritische dichtheid* (welke dikwijls zeer moeilijk is, en meestal geschiedt door de eigenlijk ongeoorloofde verlenging der z.g. „rechte middellijn" — ongeoorloofd, wijl die rechte

[1]) Gemiddelde van de waarden 3,766 bij *n*—Pentaan, 3,735 bij *i*—Pentaan 3,796 bij Fluorbenzol.

middellijn *vlak bij* het kritische punt een merkbare kromming vertoont), en is de bepaling van f' (gesteld men moge $f' = f$ stellen) gebonden aan uit den aard der zaak altijd minder nauwkeurige berekeningen van druk- en temperatuur*verschillen* vlak bij het kritische punt.

Wij zouden b.v. hebben kunnen aannemen $s = 3{,}77$ en $f = 7$, en hadden alsdan eveneens $\lambda_1 = \lambda_2 = 0{,}98$ gevonden. En de gelijkheid van λ_1 en λ_2 ware ook bij andere stoffen, zooals Zuurstof, Argon, etc. te voorschijn gekomen, waar men van een ander stel waarden voor s en f was uitgegaan.

Wij zullen echter terstond zien, dat tengevolge der nieuwe, door mij gevonden betrekking in plaats van f' en s een andere grootheid kan ingevoerd worden, welke in tegenstelling der beide genoemde experimenteel vrij scherp bepaalbaar is. Wij bedoelen de helling der *rechte middellijn*, welke zeer nauwkeurig kan bepaald worden uit waarnemingen zelfs ver beneden de kritische temperatuur; in elk geval niet wordt beïnvloed door eenigerlei onzekerheid in de waarnemingen *vlak bij* de kritische temperatuur. Wel zullen natuurlijk T_k en v_k van invloed zijn bij de bepaling van den „gereduceerden" richtingscoëfficient.

Nemen wij echter, als gezegd, voorloopig f' en s aan, dan vindt men uit bovenstaande betrekkingen gemakkelijk:

$$r = \frac{f'}{f'-s} \quad ; \quad r-1 = \frac{s}{f'-s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

Verder uit $f'-1 = 27 : \lambda_2 r^2$ en $f' = (\lambda_1 : \lambda_2) \times (8 : (r-1))$:

$$\lambda_1 = \frac{27}{8}\frac{s}{f'-1}\left(1-\frac{s}{f'}\right) \quad ; \quad \lambda_2 = \frac{27}{f'-1}\left(1-\frac{s}{f'}\right)^2, \quad . \quad . \quad (\beta)$$

waardoor

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{s}{8\,(1-s/f')} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\gamma)$$

wordt. Eindelijk zal men vinden:

$$1-b'_k = \frac{2s(f'-1)}{f'^2} \quad ; \quad -\beta''_k = -\frac{v_k b''_k}{1-b'_k} = \frac{f'-4}{f'} \quad . \quad (\sigma)$$

Hierin is vooral de laatste betrekking, die voor β''_k, opmerkelijk eenvoudig, te meer daar er slechts ééne grootheid, nl. f', in voorkomt. Voor $f' = f = 4$ is behoorlijk $\beta''_k = 0$.

4. Mogen wij $\lambda_1 : \lambda_2$ werkelijk $= 1$ stellen, zoo is door de betrekking (γ) s volkomen bepaald door f', en kunnen wij met slechts ééne grootheid, òf s, òf f' volstaan. Wij hebben dan slechts in het bovenstaande overal

$$s = \frac{8f'}{8+f'} \qquad \text{of} \quad f' = \frac{8s}{8-s}$$

te stellen. Verder wordt dan in (3) eenvoudig $rs = 8$ en in (4) zal $f' = 8 : (r-1)$ worden.

Drukken wij dus alles in f' uit, zoo heeft men derhalve:

$$\left.\begin{array}{l} s = \dfrac{8f'}{8+f'} \quad ; \quad r = \dfrac{8+f'}{f'} = 1 + \dfrac{8}{f'} \quad ; \quad \lambda = \dfrac{27f'^2}{(f'-1)(8+f')^2} \\ 1 - b'_k = \dfrac{16(f'-1)}{f'(8+f')} \quad ; \quad -\beta''_k = \dfrac{f'-4}{f'} \end{array}\right\}, \quad (7)$$

waarnevens wij nog enkele vroegere betrekkingen in den nieuwen vorm vermelden:

$$\left.\begin{array}{l} rs = 8 \quad ; \quad f'(r-1) = 8 \quad ; \quad \lambda(f'-1) = \dfrac{27}{r^2} = \dfrac{27}{64}s^2 \\ r = 3 : \sqrt{\lambda(f'-1):3} \quad ; \quad s = {}^8/_3 \sqrt{\lambda(f'-1):3} \end{array}\right\}, \quad (8)$$

wanneer $\lambda_1 = \lambda_2$ door λ wordt voorgesteld. Wij maken er nogmaals opmerkzaam op, dat terwijl alle voorgaande betrekkingen geheel algemeen en volkomen nauwkeurig gelden, de betrekkingen (7) en (8) afhankelijk zijn van de aanname $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$. Maar deze laatste betrekking mag wel als volkomen nauwkeurig worden beschouwd.

Voor RT_k en p_k wordt nu eenvoudig gevonden:

$$RT_k = \frac{8}{27}\lambda\frac{a}{b_k} \quad ; \quad p_k = \frac{1}{27}\lambda\frac{a}{b_k^2},$$

zoodat wij de grootheden a en b_k zeer nauwkeurig uit de waargenomen waarden van kritischen druk en temperatuur kunnen berekenen.

Wat λ betreft, bij $f' = 7$ is deze grootheid $= 49 : 50 = 0{,}98$; voor $f' = 6$ vindt men $243 : 245 = 0{,}992$; voor $f' = 5$ wordt $\lambda = 675 : 676 = 0{,}9985$, terwijl voor $f' = 4$ de waarde 1 wordt gevonden. Terwijl dus $\lambda_1 : \lambda_2$ vrij nauwkeurig $= 1$ is, zal $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$ in het uiterste geval *slechts* 2% van de eenheid afwijken, en bij stoffen met lagere waarden voor f' steeds meer tot 1 naderen.

Gaan wij er thans toe over de nieuwe betrekking aan te geven, en daardoor tevens de gereduceerde helling van de rechte middellijn γ in te voeren.

5. *Een nieuwe betrekking.*

Ik vond nl, dat merkwaardigerwijze steeds een eenvoudig verband bestaat tusschen de grootheden $r = v_k : b_k$ en $z = v_k : v_0$. *Niet* de door VAN DER WAALS gereleveerde *benaderde* gelijkheid van s en $s' = v_k : v_0$, maar een andere, *nauwkeurige* betrekking. Want s is wel weinig verschillend van s', maar het verschil kan toch $^1/_8$

der waarde bedragen, terwijl de door mij gevonden betrekking volkomen nauwkeurig schijnt; de waarde van $s : s'$ kan er voor elke waarde van den gekozen onafhankelijken parameter uit worden berekend.

Wij weten, dat volgens de eigenschap van de „rechte middellijn"

$$\frac{\frac{1}{2}(d_1 + d_2) - 1}{1 - m} = \gamma$$

is, wanneer d_1 en d_2 de gereduceerde dichtheden van vloeistof en damp voorstellen. Wanneer d_2 t. o. v. d_1 mag worden verwaarloosd, wordt eenvoudig

$$\tfrac{1}{2} d_1 = 1 + \gamma (1 - m),$$

hetgeen voor $m = 0$ zou overgaan in $\frac{1}{2} d_0 = 1 + \gamma$ of

$$d_0 = \frac{v_k}{v_0} = 2 (1 + \gamma).$$

Hier is dus v_0 het fictieve, *geëxtrapoleerde* vloeistofvolume bij het absolute nulpunt; dit volume kan natuurlijk bij vloeistoffen niet verwezenlijkt worden, maar men kan er toch in dit ideale grensgeval b_0 voor schrijven — onder b_0 dus te verstaan hetzelfde wat men onder v_0 verstaat, d.w.z. het kleinste volume hetwelk een geheel aan elkaar liggende verzameling moleculen kan innemen.

Stelt men in het vervolg de verhouding $v_k : v_0$ door s' voor, en de verhouding $b_k : b_0$ door z, dan heeft men dus:

$$\frac{v_k}{b_0} = s' = 2 (1 + \gamma); \qquad \frac{b_k}{b_0} = z = \frac{s'}{r} = \frac{2 (1 + \gamma)}{r} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

wijl $r = v_k : b_k$ is. Deze vergelijkingen bevatten alzoo nog niets nieuws; de laatste kan dienen om z te berekenen als γ en r bekend zijn, waarbij r te berekenen is uit een der vergelijkingen (7), nl. $r = 1 + (8 : f')$. Zoo is b.v. bij een gewone stof ($\gamma = 0{,}9$ $r = 2{,}12$) $z = 1{,}8$; bij Argon ($\gamma = 0{,}75$, $r = 2{,}33$) $z = 1{,}5$; bij een ideale stof ($\gamma = 0{,}5$, $r = 3$) $z = 1$.

Maar nu vond ik, dat steeds bij de meest verschillende stoffen

$$z = \frac{2}{r - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

is. In dezen vorm werd de betrekking het eerst door mij ontdekt. Zoo is o.a.:

Bij gewone stof ($f' = 7{,}2$)	$1{,}8 = \frac{2}{1{,}11} = 1{,}8$
„ Argon ($f' = 6$)	$1{,}5 = \frac{2}{1{,}33} = 1{,}5$
„ Ideale stof ($f' = 4$)	$1 = \frac{2}{2} = 1$

waarbij de waarde van z in het eerste lid uit (9) werd berekend, d.w.z. uit $z = 2\,(1 + \gamma) : r$.

De betrekking (10) schijnt alzoo zeer nauwkeurig te gelden. Zij komt hierop neer, dat $r - 1 = 2 : z$ of

$$\frac{v_k - b_k}{b_k} = \frac{2\,b_0}{b_k},$$

derhalve

$$v_k - b_k = 2\,b_0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

zou wezen. Vindt men nl. alleen bij ideale stoffen $v_k - b_k = 2\,b_k$, zoodat alsdan $v_k = 3\,b_k$ wordt — thans blijkt deze eigenschap voor *alle* stoffen te blijven doorgaan, wanneer men in het tweede lid $2\,b_k$ slechts *door* $2\,b_0$ *vervangt* (waarin dus b_0 altijd het uit de vergelijking der rechte middellijn geëxtrapoleerde volume v_0 bij $T = 0$ is). Daar alzoo

$$\frac{v_k}{b_0} - \frac{b_k}{b_0} = 2 \quad \text{of} \quad s' - z = 2 \quad \ldots\ldots \quad (11a)$$

is, terwijl volgens (9) $v_k : b_0 = 2\,(1 + \gamma)$ is, zoo hebben wij ook eenvoudig:

$$z = \frac{b_k}{b_0} = 2\,\gamma \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

En hierop komt de gevonden nieuwe betrekking dus eigenlijk neer. Zoo is bv.:

Gewone stof	$\gamma = 0{,}9$	$z = 1{,}8$
Argon	$\gamma = 0{,}75$	$z = 1{,}5$
Ideale stof	$\gamma = 0{,}5$	$z = 1$

Voor een ideale stof nemen wij $\gamma = 0{,}5$, wijl daar evenals bij de andere stoffen de richtingscoefficient genomen is der rechte lijn, welke het kritisch punt met het punt d_0 bij $m = 0$ verbindt. De (steeds iets afwijkende) richting der meetkundige plaats $\frac{1}{2}\,(d_1 + d_2) = f(m)$ *vlak bij* het kritisch punt zou $= 0{,}4$ zijn. (Zie hierover mijn vroegere artikelen van 9 Nov. 1911, p. 455 e.v., van 8 Dec. 1911, p. 608 e.v. en 619, en van 11 April 1912, p. 1229—1234). Dat de z.g. „rechte middellijn" inderdaad in de onmiddellijke nabijheid van het kritisch punt op het laatste oogenblik een geringe kromming ondergaat, is o.a. door Cardoso bij verschillende stoffen gevonden.

Uit het bovenstaande kan nog een merkwaardige betrekking worden afgeleid; en wel, daar $s' - 2 = z$ is volgens (11a), en $z = \frac{2}{r-1}$ volgens (10):

$$s' - 2 = \frac{2}{r-1},$$

of daar volgens (α) $r-1$ steeds $= s$: $f' - s$ is:

$$s - 2 = 2\frac{f' - s}{s},$$

waaruit onmiddellijk volgt:

$$\underline{2f' = ss'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Zoo is bv.

Gewone stof	$s = 3{,}77$	$s' = 3{,}8$	$f' = 7{,}16$
Argon	3,424	3,5	5,99
Ideale stof	2,667	3	4

Hierbij zij nogmaals opmerkzaam gemaakt op het wel geringe verschil tusschen $s = RT_k : p_k v_k$ en $s' = v_k : v_0$; maar dat dit verschil toch nooit verwaarloosbaar is. Zoo is bij een ideale stof $s' : s = {}^8/_9$. De empirische gelijkstelling van s' en s zou tot slechts *benaderde* betrekkingen voeren (v. d. W.), terwijl onze bovenstaande empirische betrekkingen volkomen exact zijn, en voor alle stoffen nauwkeurig schijnen te gelden.

6. De gevonden betrekking tusschen z en r (in (10)), en in verband met (9) derhalve ook tusschen r en γ — welke betrekking *theoretisch* gerechtvaardigd zal moeten worden *door het verloop der functie* $b = f(v)$, waardoor volgens (12) $b_k : b_0 = 2\gamma$ wordt, waarover straks — stelt ons thans, in verband met de aanname $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$, in staat *alle* grootheden, op de toestandsvergelijking betrekking hebbende, in de enkele onafhankelijke parameter γ uit te drukken.

In de eerste plaats kiezen wij γ, wijl deze grootheid volgens (12) in het nauwste verband staat met het verloop der functie $b = f(v)$, waarop alles tenslotte berust: alle verschil tusschen de groote verscheidenheid van stoffen. Maar in de tweede plaats, wijl deze grootheid γ als gezegd gemakkelijk experimenteel bepaald kan worden, aangezien men daarvoor slechts een aantal vloeistof- en dampdichtheden niet tot aan, maar tot dicht bij de kritische temperatuur behoeft te bepalen.

Wat r betreft, zoo volgt uit (9) en (10):

$$z = \frac{2(1+\gamma)}{r} = \frac{2}{r-1},$$

derhalve

$$r = \frac{1+\gamma}{\gamma} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Voor s volgt dan uit (3), nl. $rs = 8 \times (\lambda_1 : \lambda_2)$, wanneer $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$ gesteld wordt:

$$s = \frac{8\gamma}{1+\gamma}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

terwijl uit — zie (9) — $s' = 2(1+\gamma)$ volgt:

$$\frac{s'}{s} = \frac{(1+\gamma)^2}{4\gamma} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Uit $f' = 8s : (8-s)$ (zie iets boven (7)), of ook uit $f' = \frac{8}{r-1}$ volgens (4) leidt men af:

$$\underline{f' = 8\gamma}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

een buitengewoon eenvoudige betrekking, welke zegt *dat de kritische drukcoëfficient* f' [1]) *steeds gelijk aan acht maal de gereduceerde richtingscoëfficient der rechte middellijn* zal wezen.

Voor γ volgt uit (7):

$$\lambda = \frac{27\,\gamma^2}{(1+\gamma)^2(8\gamma-1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

Verder wordt volgens (7):

$$1-b'_k = \frac{8\gamma-1}{4\gamma(1+\gamma)}; \quad b'_k = \frac{(2\gamma-1)^2}{4\gamma(1+\gamma)}; \quad \frac{b'_k}{1-b'_k} = \frac{(2\gamma-1)^2}{8\gamma-1}. \quad (19)$$

Wijders, eveneens volgens (7):

$$-\beta''_k = -\frac{v_k b''_k}{1-b'_k} = \frac{f'-4}{f'} = \frac{2\gamma-1}{2\gamma} \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

Wij komen dus, voor 2γ volgens (12) substitueerend $b_k : b_0$, tot de bij het kritisch punt uiterst eenvoudige betrekkingen:

$$\underline{b'_k = \frac{(b_k-b_0)^2}{b_k v_k}}; \quad \underline{-\beta''_k = \frac{b_k-b_0}{b_k}} \quad \ldots\ldots \quad (21)$$

Hieruit kan men alvast een inzicht bekomen in de waarschijnlijke waarden van b' en β'' ook buiten het kritische punt, en door integratie de betrekking $b = f(v)$ trachten af te leiden. Maar hierover later.

Recapituleeren wij nu tenslotte het gevondene in een tabel, waarin eenige hoofdtypen van bekende stoffen zijn opgenomen, zoo verkrijgt men het volgende leerzame overzicht, waaruit men zien kan hoe

[1]) Waarbij f' eigenlijk $= f : (1+\varphi)$ is, zie (5). Maar f' is steeds uiterst weinig van f verschillend.

het *geheele* gedrag der stof uit één fundamenteele grootheid — hier de grootheid γ (tevens $= {}^1/_2 (b_k : b_0)$), de gereduceerde richtingscoëfficient van de rechte middellijn volgens ${}^1/_2 (d_1 + d_2) - 1 = \gamma (1 - m)$ — kan worden afgeleid. Ook tot *voorspelling* van nog onbekende waarden (bij *Helium* en *Waterstof* b.v.), of tot *correctie* van reeds bepaalde waarden (o.a. bij *Zuurstof*) kan de volgende tabel diensten bewijzen.

	γ	$s = \frac{b_k}{b_0}$	$r = \frac{v_k}{b_k}$	$s' = \frac{v_k}{v_0}$	s	$s' : s$	f′	λ	b'_k	$-\beta''_k$
Grensstof [1]	**1**	2	**2**	4	**4**	1	**8**	0.964	0.125	0.55
Gewone stoffen [2]	0.9	1.8	2.11	3.8	3.79	1.003	7.2	0.977	0.0936	0.444
	0.8	1.6	2.25	3.6	3.55	1.0125	6.4	0.988	0.0625	0.375
zuurstof / Argon	0.75	1.5	2.33	3.5	3.43	1.02	6	0.992	0.0476	0.333
Waterstof / Helium	0.6	1.2	2.67	3.2	3	1.067	4.8	0.999	0.0104	0.167
Ideale stof	0.5	1	3	3	2.67	1.125	4	1	0	0

Nu is bij H_2 gevonden. $s = \pm 2{,}9$, $f = 4{,}83$; dit komt dus vrij goed overeen met ons type, waar $\gamma = 0{,}6$ is ($s = 3$, $f' = 4{,}8$). Wij kunnen dus bij H_2 verwachten een rechte middellijn, waarvan de gereduceerde richtings-coëfficient ongeveer 0,6 zal bedragen.

Bij *Helium* is gevonden $s = 3{,}13$, $f > 4{,}46$; ook dit kan juist zijn. Is s inderdaad 3,13, dan zou f zelfs grooter dan 5 zijn. Maar is f niet grooter dan 4,5, dan zou $\gamma = 0{,}56$ zijn; en $s = 2{,}9$, evenals bij H_2, moeten wezen.

En wat eindelijk O_2 betreft, hier is gevonden $s = 3{,}346$, $f = 5{,}76$, $\gamma = 0{,}813$, waar dus de waarden van s en f goed bij elkaar passen, maar γ uit hare rol valt. Immers bij $f = 5{,}76$ zou behooren $\gamma = 0{,}72$, $s = 3{,}349$, zoodat s als gezegd uitstekend overeenstemt, maar γ belangrijk lager dan 0,813 zou moeten zijn. Maar hier kan ook van invloed zijn het feit, dat vloeibare zuurstof een *geassocieerde* vloeistof is, en derhalve γ (evenals bij aethyl- en methylalcohol, azijnzuur, etc.) *hooger* uitvalt dan de normale waarde.

7. Wij willen van dit onderwerp niet afstappen, alvorens nog

[1]) Gemiddelde van *n*-pentaan, *i*-pentaan, Fluorbenzol, etc.

[2]) Stof met een hoog moleculairgewicht.

een paar punten te hebben in het licht gesteld. Ten eerste: de omstandigheid, waarop het stellen van $\lambda_1 : \lambda_2 = 1$ eigenlijk neerkomt, is deze. Volgens (γ) is $\lambda_1 : \lambda_2 = s : 8(1 - s/f')$, en wanneer dus $\lambda_1 = \lambda_2$ wordt aangenomen, komt dit hierop neer dat $s = 8f' : (8 + f')$ zou zijn. (zie boven (7)). Nu wordt hieraan experimenteel voldaan. Maar voorts is dan ook — mede tengevolge der nieuwe betrekking (12) — $f' = 8\gamma$, en volgens (21) $b'_k = (b_k - b_0)^2 : b_k v_k$. Dit laatste nu staat in verband met de gedaante der functie $b = f(v)$, en zoo is ten slotte de bijzondere gedaante dezer laatste functie de diepere oorzaak dat èn $\lambda_1 = \lambda_2$ is, èn de nieuwe door mij gevonden betrekkingen, nl. $v_k - b_k = 2b_0$ en $b_k : b_0 = 2\gamma$, zijn vervuld.

Vervolgens vestig ik er de aandacht op, dat de bovenstaande betrekkingen alleen geldig blijven, zoolang bij zeer lage temperaturen de aequipartitiewet nog blijft doorgaan. Voor *Argon* heb ik er mij van overtuigd, dat de afwijkingen van deze wet zelfs bij de laagste temperaturen, waarbij beneden de kritische temperatuur nog dampdrukbepalingen etc. zijn gedaan — o.a. bij 90° K. — nog zoo gering zijn, dat deze geheel buiten de waarnemingsfouten blijven. Maar daarover uitvoeriger in een volgende mededeeling. Of dit bij de kritische temperaturen van Waterstof en Helium het geval is, heb ik nog niet onderzocht. Het is echter zeer goed mogelijk, dat bij dergelijke uiterst lage absolute temperaturen de afwijkingen groot genoeg worden om meer of minder belangrijke afwijkingen in de formules te doen ontstaan. Dit zal vooral op de grootheid γ van invloed kunnen zijn, daar de rechte middellijn zich naar nòg lager temperaturen dan de kritische uitstrekt.

Eindelijk nog iets over de temperatuurafhankelijkheid van b. Het is mij gebleken, dat deze bij hoogere temperaturen uiterst gering is, zoodat zelfs bij de kritische temperatuur van *gewone* stoffen $\frac{\partial b}{\partial T}$ nog verwaarloosbaar is (Zie § 1 en 2). Dit komt overeen met hetgeen ik vroeger bij H_2 vond [1]). Bij 0°, 100° en 200° C. vond ik nl. b_g standvastig $= 917 \times 10^{-6}$ (p. 716, 720 en 722 l.c.). Maar b_0 veranderde sterk. Dat juist b_0 veranderde en zelfs schijnbaar *toenam* overeenkomstig de betrekking $b_g - b_0 = \gamma T$, lag geheel aan den vorm der gekozen functie $b = f(v)$, nl. de bekende VAN DER WAALS'sche „toestandsvergelijking van het molecuul".

Het is mij evenwel duidelijk geworden dat deze vergelijking niet voldoet, en in strijd is met de bovengegeven juiste waarden van b'_k en β'_k. De zaak is deze, dat b bij *alle* temperaturen *afneemt*,

[1]) Deze Verslagen van 8 April 1903, p. 713—729.

maar sterker naarmate de temperatuur lager is. Ten slotte zal bij het absolute nulpunt $b_g = b_0$ geworden zijn, en er dus geen verandering van b met het volume meer mogelijk zijn. Want b beweegt zich bij een gegeven temperatuur tusschen b_g (bij $v = \infty$) en b_0 (bij $v = v_0$). Nu is b_g een temperatuursfunctie, en deze beweegt zich van b_∞ (bij T groot) tot b_0 (bij $T = 0$). In een b,v-diagram zal dus bij hooge temperaturen de kromme $b = f(v)$ een vrij sterk verval hebben (van $b_g =$ ongeveer $1{,}9\, b_0$ bij gewone stoffen) tot b_0. Maar bij lage temperaturen zal die kromme hoe langer hoe meer tot de *rechte lijn* $b = b_0$ naderen, als zich bewegende van b_g tot b_0.

Nu is die afname van b_g met T als gezegd in het begin zoo langzaam, dat $b_g = b_\infty$ bij T zeer groot niet zeer verschillend is van b_g bij T_k, wanneer nl. T_k betrekkelijk hoog is, zooals bij alle „gewone" stoffen. Eerst bij lagere temperaturen neemt b_g rapide af tot b_0. Daardoor zal dus in de nabijheid van T_k $\frac{\partial b}{\partial T}$ betrekkelijk zeer gering zijn, maar $\frac{\partial^2 b}{\partial T^2}$ een veel grootere waarde aannemen.

Hierin ligt dus de verklaring van het feit, dat bij stoffen met *lage* kritische temperaturen, zooals O_2, Argon, H_2 en Helium de verhouding $b_k : b_0$ kleiner en kleiner wordt (zie de tabel), waardoor van zelf het type *meer en meer zal naderen* tot dat van de z.g. ideale stof, waar de ideale v. d. Waals'sche toestandsvergelijking met standvastige b zal gelden. Want nogmaals: bij lagere temperaturen nadert b_g hoe langer hoe meer tot b_0 en verdwijnt de afstand tusschen b_g en b_0.

Maar dat dit niet de *eenige* oorzaak is der typeverandering, zoodat b.v. Xenon met een betrekkelijk hooge kritische temperatuur (+ 16°,6 C.) in haar gedrag met O_2, waar $T_k = -119°$ C., identiek is — dit ligt misschien daarin, dat er nog een tweede omstandigheid van invloed kan zijn op het verloop van b als functie van v, en wel deze, dat de verhouding $\frac{v_0}{b_0}$, welke allicht zal afhangen van den bouw van het molecuul (samengesteld, of eenvoudig als bij Argon, Helium, etc.), niet altijd $= 1$ behoeft te wezen. Ook hierop komen wij nog terug.

Èn de veranderende waarde van b_g bij temperatuurverlaging, èn de veranderlijke waarde van $v_0 : b_0$ al naar den aard der verschillende stoffen: ziedaar de hoofdoorzaken van het behoud der individualiteit der groote menigte van stoffen ook in hunne *gereduceerde* toestandsvergelijking, zoodat men die stoffen in verschillende klassen kan

indeelen, gaande van de klasse der „grensstof" met hoog moleculairgewicht, en der gewone stoffen, tot die der „ideale" stof met extreem lage kritische temperatuur, waarbij $f = 4$, $r = 3$ en $s = {}^8/_3$ zou worden. Maar zelfs Helium (zie de tabel) is daarvan nog een eind verwijderd.

In een volgende verhandeling zullen wij de gedaante der functie $b = f(v)$ behandelen en de gevonden uitdrukkingen toetsen aan de waarden van b, welke ik voor *Argon* heb berekend.

Reeds nu wil ik mededeelen, dat van de vele uitdrukkingen, welke aan de betrekkingen (21) voldoen, d. w. z. die bij T_k de daar aangegeven waarden van b'_k voor β''_k geven, slechts één type tot eenvoudige uitkomsten voeren[1]), o. a. ook (met voorbehoud, zie later) het reeds vroeger door KAMERLINGH ONNES voorgestelde exponentieele type

$$b = b_g - (b_g - b_0)e^{-\alpha(v-v_0)}.$$

Reeds in 1901 (Archives Teyler (2) T VII, Troisième partie) toetste ik (zie p. 14 c. v.) de waarden van b bij H_2 en CO_2 aan deze vergelijking[2]), en vond een goede overeenstemming. Maar dat ik toen afwijkingen vond t. o. v. der kritische grootheden, ligt eenvoudig hieraan, dat ik destijds b_g niet veranderlijk met de temperatuur aannam, zoodat b.v. waarnemingen van H_2 bij 0° C. allerminst uitsluitsel kunnen geven aangaande grootheden bij —241° C.

Het is natuurlijk slechts van formeel belang wanneer in bovenstaande en andere betrekkingen tenslotte b_g en v_0 worden vervangen door kritische grootheden, zoodanig dat aan de betrekkingen (21) wordt voldaan. Maar dit in de volgende Verhandeling.

Fontanivent sur Clarens, Januari 1914.

---

[1]) Ook de V. D. WAALS'sche betrekking in den algemeenen vorm $\frac{b-b_0}{v-b} = f\left[1-\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n\right]$ met b_0 konstant geeft volkomen onmogelijke uitkomsten, o.a. n varieerende tusschen 8 en 30.

[2]) Men ziet gemakkelijk in, dat de daar gebruikte betrekking, nl.

$$b = b_\infty\left(1-\theta e^{-\beta\frac{v}{b_\infty}}\right)$$

door het invoeren van passende substituties voor θ en β met de bovenstaande betrekking identiek is.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt aan: *„Onderzoekingen verricht met ondersteuning van het* VAN DER WAALS*-fonds No.* 6. Prof. PH. KOHNSTAMM *en* K. W. WALSTRA. *Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks* 3000 *Atm. (Vervolg).*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

B. De volumemeting (Vervolg).

HET BRENGEN VAN HET GAS IN DE MEETBUIS.

In de vorige mededeeling werd de vraag beantwoord, hoe het volume bepaald wordt van een hoeveelheid gas, die zich in de meetbuis bevindt, terwijl zij van onderen door kwik is afgesloten. Thans moeten wij beschrijven hoe wij de te meten gashoeveelheid daar in die positie krijgen. Daarvoor is het meest ingewikkelde deel van het instrumentarium vereischt.

Gelijk bekend is bestonden AMAGAT's meetbuizen uit piezometers van den welbekenden Cailletetvorm. De hoeveelheid gas wordt gemeten bij lagen druk, de piezometer wordt in een stalen vat geplaatst, dat voor het grootste gedeelte met kwik, en verder met een drukoverdrachtsvloeistof is gevuld, en door deze vloeistof met een perspomp op te persen wordt dan door het kwik het gas verdreven uit het piezometerreservoir en overgebracht in den gecalibreerden steel. Door deze wijze van werken is men echter genoodzaakt zich te bepalen tot een betrekkelijk geringe hoeveelheid gas. Immers zou men willen uitgaan van bijv. 1 L. gas onder normale omstandigheden dan moet het stalen drukvat zelf minstens 2 L. inhoud hebben. En een vat te construeeren van zoodanigen inhoud, dat volkomen afsluitbaar is en bij 3000 Atm. niet lekt, is zoo al doenlijk, dan toch zoo kostbaar, dat de uitvoering ervan uitgesloten schijnt. Toch is het zeer wenschelijk om niet met geringere hoeveelheden te werken opdat de volumina bij hoogen druk niet al te klein worden. Om nu met een hoeveelheid gas van 1 L. te kunnen werken zonder dat de eigenlijke druktoestel van te groote afmeting zou worden, werd een inrichting geconstrueerd, die het veroorlooft de te meten hoeveelheid gas eerst tot 50 à 100 Atm. samen te persen en haar dan over te brengen naar de eigenlijke meetbuis.

Als eerste vereischte geldt dat bij al de verrichtingen de meetbuis buiten en binnen voortdurend aan denzelfden druk moet zijn blootgesteld, daar anders de dunne glazen buis natuurlijk onmiddellijk bezwijkt. Oorspronkelijk was het daarbij de bedoeling de

hoeveelheid gas, nadat haar normaalvolume was bepaald, quantitatief in de meetbuis over te brengen. Tengevolge van onvoorziene moeilijkheden, waarop wij verderop terugkomen, zijn wij voorloopig nog niet in staat geweest deze quantitatieve overbrenging te verwezenlijken, zoodat de hoeveelheid gas waarmede gewerkt wordt bij de in het vervolg te beschrijven proeven eerst bepaald is door haar volume bijv. bij 100 Atm. te meten, terwijl uit afzonderlijke bepalingen de samendrukbaarheid tusschen 1 en 100 Atm. moet blijken. Wij komen daarop later bij de beschrijving der proeven uitvoerig terug en geven thans eerst een beschrijving van de vulinrichting.

Deze bestaat uit drie „druktrappen": een (onbeschermd) glazen gedeelte voor de drukken beneden twee Atm.; een gedeelte dat dient om het gas van 2 tot 50 à 100 Atm. samen te persen, en het eigenlijke meetgedeelte. Het glazen gedeelte bestaat uit een vat A van ± 1 L. inhoud [1]), in een koperen thermostaat met glazen vensters opgesteld (in fig. 6 schematisch aangegeven). Het vat A loopt van onderen uit in een buis B, die door een zijbuis in verbinding staat met een GAEDE-luchtpomp en andere hulpapparaten bij de vulling te gebruiken. De buis B gaat door den bodem van den thermostaat heen en staat door middel van een slang in verbinding met een groote kwikpeer.

Boven aan het glazen vat bevindt zich een kraan a die, geopend, toegang geeft tot de glazen buisleiding bc, die voert naar den stalen hoogdrukkraan C. Deze kraan is speciaal geconstrueerd voor het quantitatief overbrengen van gassen, zooals dat vroeger in deze verslagen [2]) reeds werd beschreven.

Met deze kraan bereiken wij den tweeden „druktrap". Deze bestaat in hoofdzaak uit een groot gietijzeren vat D van ruim 2 L. inhoud, dat van boven door een zwaar ijzeren stuk E met bajonetsluiting en leerpakking kan gesloten worden. Dit stuk E is doorboord en een zware glazen buis F, van meer dan barometerhoogte is er in gekit. Aan haar onderzijde draagt deze buis F een glazen stolp G, van ongeveer 1 L. inhoud, aan haar boveneinde gaat zij met een lakplaats over in een stalen capillair, die verbinding geeft tot de groote hoogdrukkraan H, die den derden „druktrap" kan afsluiten.

De reeds genoemde kraan C is bevestigd in den bodem van het ijzeren vat D; de vertikale opening staat in verbinding met een dunne glazen buis F', van minstens 80 cM. lengte. Wanneer de

[1]) Daar wij voor de voorloopig te beschrijven proeven niet gebruik gemaakt hebben van den nauwkeurigen inhoud van dit vat, laten wij de beschrijving van de calibratie ervan voorloopig rusten.

[2]) Deze Verslagen April 1909, p. 1038.

glazen stolp G met het sluitstuk E in het ijzeren vat wordt geplaatst, komt de buis F'' binnen F, gelijk de figuur laat zien. Het vat D staat voorts door een opening e in verbinding met een stalen buis f, die D met de hoogdruk-driewegkraan P verbindt, waar weder de derde druktrap aanvangt. De buis f is weder met een soortge-

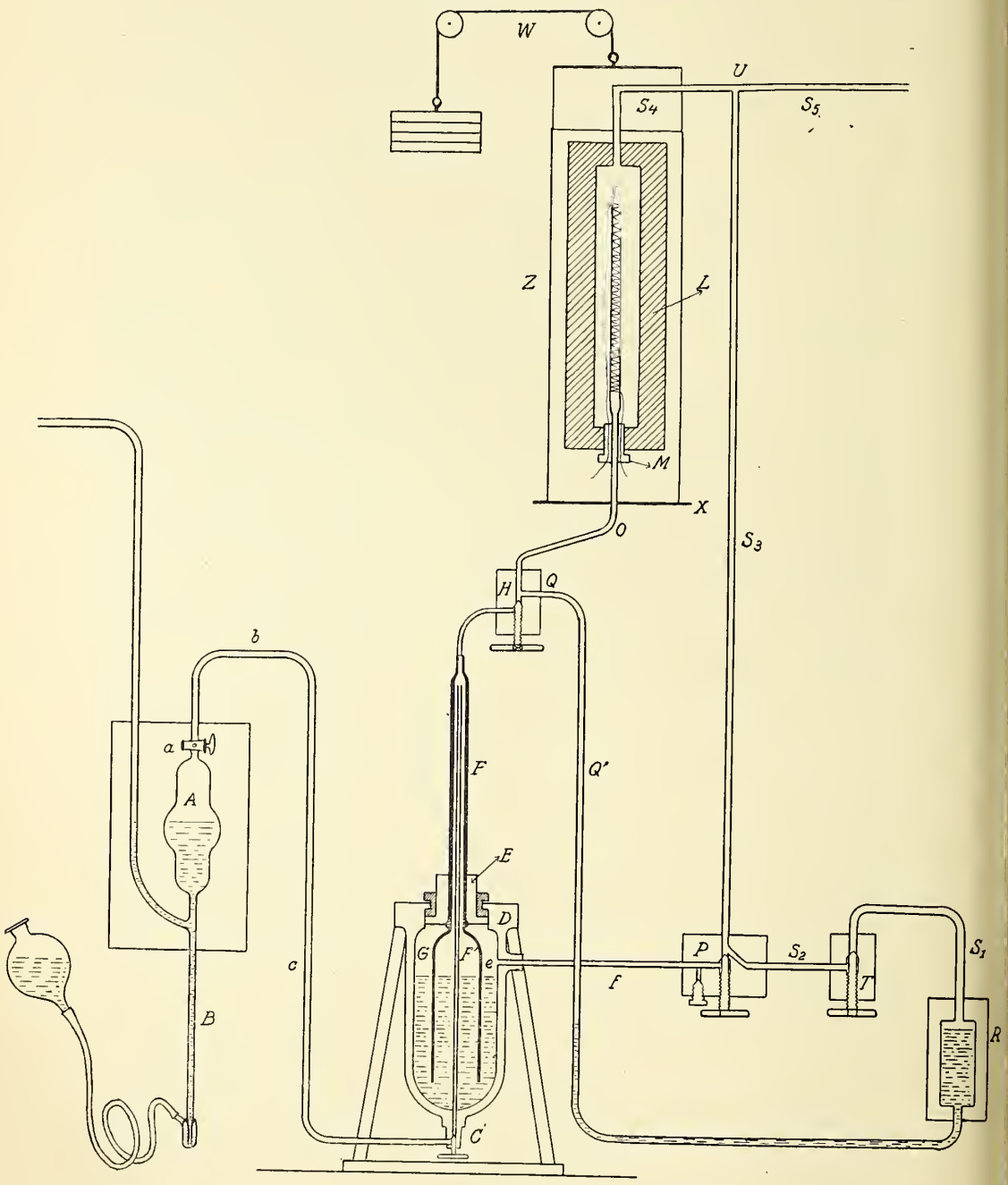


Fig. 6.

lijke staal-op-staalsluiting met D verbonden als reeds vroeger in deze reeks mededeelingen werd beschreven[1]). Op de stalen buis f, wier eindstuk conisch afgeslepen is, is een dubbele stalen conus g vastgeschroefd, die op zijn beurt door een flensplaat h met tapbouten, in het ijzeren vat D bevestigd, en moeren tegen D wordt aangedrukt. (Verg. fig. 7) De sluiting van F in D wordt verduidelijkt door fig 7a en 7b. Op het stuk E wordt door middel van een plaat E_1

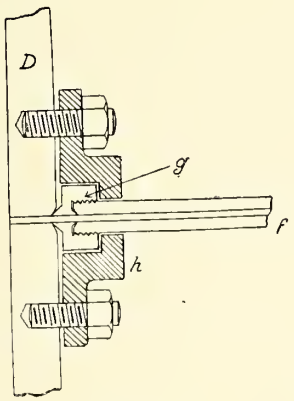


Fig. 7.

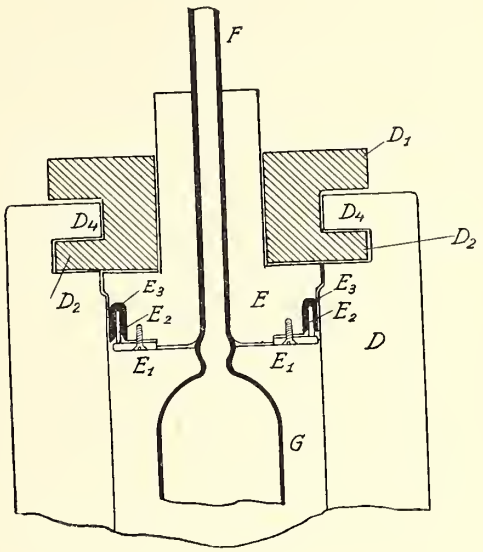


Fig. 7a.

met schroefjes een stalen ring E_2 binnen een in doorsnede V-vormigen leeren ring E_3 gedrukt (zie de figuur). Deze ring zet zich door den druk uit, drukt zich daarbij tegen E en D aan en bewerkt zoodoende de sluiting. E wordt op zijn plaats gehouden door een stuk D_1 met een bajonetsluiting. Wanneer de uitstekende sectoren D_2 gedraaid worden zoodat zij voor de opening D_3 van den rand D_4 komen (zie fig. 7b), kan het stuk D_1 uitgelicht worden en daarmede de zuiger E.

De hoogste druktrap bestaat in de eerste plaats uit het eigenlijke waarnemingsvat L, een zware stalen buis van ± 1 M. lengte en 1,65 c.M. inwendigen diameter, die op een druk van 4000 atm. berekend is, en met stangen aan de zoldering is opgehangen. Van onderen is L gesloten door een sluitstuk M, op welks constructie wij straks terugkomen. M is doorboord en deze doorboring eindigt in een stalen buisje N (fig. 11), waarop de glazen waarnemingsbuis is bevestigd. De andere zijde van het kanaal in het sluitstuk

[1]) Deze Verslagen van Nov. 1912 p. 787 en fig. 2.

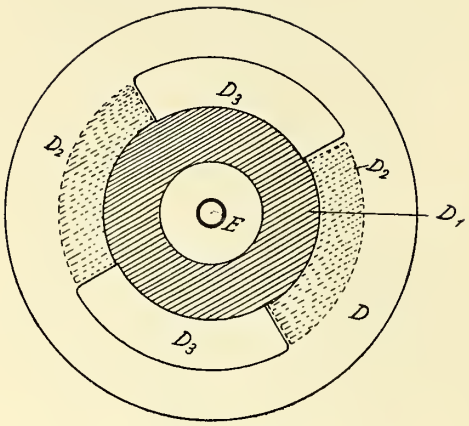


Fig. 7*b*.

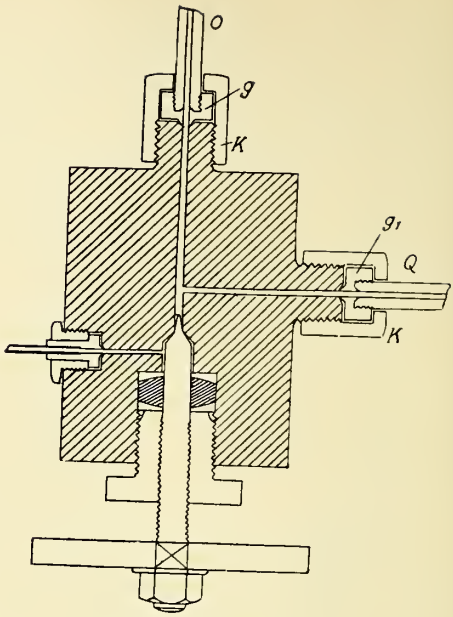


Fig. 8. Kraan *H*.

M is door een conus en moer *K*[1]) in verbinding met een stalen capillairen buis *O*, die naar de reeds genoemde kraan *H* voert. De constructie van deze kraan blijkt uit fig. 8. De buis *O* blijft altijd in verbinding met de rechtsche zijdelingsche opening, waaraan zich weer een stalen buis *Q'* aansluit, die verder voert naar het kwikvat *R*. Door de kraan *H* te openen of te sluiten kunnen we *O* echter in verbinding brengen met, resp. afsluiten van de glazen stolp *G* in het ijzeren vat *D*. Het kwikvat *R* staat door een stalen buis S_1 in verbinding met een hoogdrukkraan *T*, die de verbinding met de stalen buis S_2 kan tot stand brengen en opheffen. En deze buis S_2 eindelijk sluit weer aan aan de reeds genoemde hoogdruk-driewegkraan *P*. De constructie van deze kraan blijkt uit fig. 9. De stop *t* dient alleen om een opening af te sluiten waardoor bij het einde van een proef, als men het gas in de klok *G* wil terugbrengen, olie afgelaten kan worden. Men ziet dat S_2 altijd in verbinding staat met een derde buis S_3 maar dat door het open of dichtsluiten van *P*, S_3 en S_2 met de buis *f* en daarmede met den tweeden druktrap al of niet in verbinding worden gebracht. S_3 eindigt in een T-stuk *U* dat eenerzijds door de buis S_4 met de bovenzijde van het waarnemingsvat *L* geheel op dezelfde wijze als de buis *O* met de onderzijde in verbinding staat, anderzijds door S_5 met de perspomp, waardoor de druk wordt veroorzaakt.

[1]) Verg de beneden volgende beschrijving van deze verbindingen.

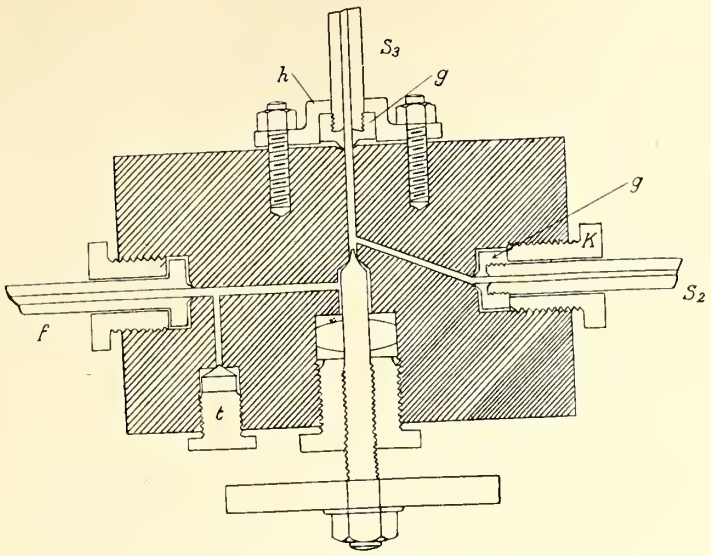


Fig. 9. Kraan P.

Met behulp van deze inrichting is het nu mogelijk de meetbuis die bij N op het stuk M is bevestigd, met het te meten gas te vullen, terwijl die glazen buis van buiten en binnen steeds aan denzelfden druk is onderworpen.

Nadat het geheele buizenstelsel en alle kranen enz. zijn schoongemaakt wordt het kwikvat R geheel en het vat D voor de helft met kwik gevuld. Door een weinig druk aan te brengen stijgt de kwik in Q op en vult de geheele buis Q tot de kraan H. Men sluit dan de kraan T zoodat de kwik in Q niet meer op en neer kan gaan. Bij het aanbrengen van dien druk heeft het vat L buiten de glazen buis zich gevuld met de olie, die als drukoverdrachtsvloeistof gebruikt wordt. Nu worden alle kranen behalve T geopend, en door middel van de Gaedepomp wordt het geheele stelsel $A\ abc\ F'FON$ ledig gezogen. De kwik uit D stijgt dan in de klok G omhoog en blijft tusschen F en F' op barometerhoogte staan. Men kan thans een of tweemaal met gas spoelen door bij B met behulp der kwikpeer gas toe te laten en dan met de Gaedepomp een ledig te maken. Wil men nu een afgemeten hoeveelheid gas in de meetbuis brengen dan sluit men a, en brengt een hoeveelheid gas in A. Door de kwikpeer op te halen wordt nu in A een hoeveelheid gas geïsoleerd waarvan men druk, volume en temperatuur kan bepalen. Opent men thans de glazen kraan a, dan stroomt dit gas in de luchtledige ruimte cF'. Het kwik in F daalt nu, en door het ophalen van de kwikpeer, die met B in verbinding staat, kan men het gas uit A naar D overbrengen. Wil men dit quantitatief doen dan moet men

de kwikpeer zoo hoog ophalen dat de kwik bij *b* overloopt en de geheele buis *bc* vult, en ten slotte bij het boveneinde van *F* zichtbaar wordt. Men sluit dan *C*. Het gas bevindt zich dan onder een druk van omstreeks een atm. in de stolp *D* en voorts in *FON* en de meetbuis.

Door de perspomp, resp. den weg $S_5 US_3$ *Pfe* brengen wij thans druk aan. De kwik in *D* daalt dan buiten de stolp *G* en rijst daarbinnen en verdringt het gas steeds meer naar *F*. De druk in de meetbuis rijst daarbij natuurlijk. Maar daar *U* door S_4 met *L* in verbinding staat, blijft de druk binnen en buiten de meetbuis steeds even groot. Wil men quantitatief overbrengen dan moet nu de druk zoo hoog worden opgevoerd totdat het gas geheel uit *G* en *F* door kwik is verdreven en de kwik de stalen capillair boven *F* en ten slotte *H* heeft bereikt. Dan sluit men *H*. Daardoor wordt thans de communicatie tusschen de binnen- en buitenzijde der meetbuis verbroken. Men behoort dus zorg te dragen, dat in dezen toestand geen sterke drukveranderingen kunnen plaats grijpen, die de meetbuis zouden doen springen. Dit wordt gecontroleerd door een veermanometer, die met de perspomp in verbinding staat. Het blijkt bij de uitvoering evenwel, dat enkele atmosferen drukverschil voor de meetbuis nog niet gevaarlijk zijn. De afmetingen van de meetbuis moeten zoo gekozen zijn in verhouding tot de stolp *G* dat alle gas uit *G* en *F* door kwik verdrongen is voor men 80 à 100 atm. heeft bereikt, daar de onbeschermde glazen buis *F* hooger druk niet kan verdragen. Men sluit thans *P*. Daardoor wordt de hoogdrukafdeeling, waarin de metingen plaats hebben, geheel afgescheiden van den tweeden druktrap, *D* enz. Immers *H* is reeds gesloten. Nu wordt *T'* geopend. Daardoor is thans (langs den weg $S_4 US_3 PS_2 TS_1 RQHO$) weer communicatie tot stand gebracht tusschen binnen- en buitenkant der meetbuis. Gaat men nu door met den druk door de perspomp te verhoogen dan stijgt de kwik in *H* resp. *O* en drijft het gas steeds verder voor zich uit totdat ten slotte het kwik het buisje *N* en daarna de meetbuis bereikt. Nog verdere drukverhooging brengt de kwik dan met de platina contacten in de meetbuis één voor één in aanraking. Bij dit alles blijft de meetbuis voortdurend buiten en binnen aan gelijken druk blootgesteld. Wil men de metingen tijdelijk afbreken, dan blijft dit het geval. Immers men sluit dan een kraan aan de perspomp in de geleiding S_5 aanwezig. De sluiting van den toestel is zoo volkomen dat men als deze kraan gesloten is den hoogedruktrap (*LHRTPU* en het verbindende buizensysteem) gedurende weken op een paar honderd atm. druk kan laten zonder dat een spoor van lekkage te bemerken valt.

Deze goede sluiting wordt verkregen doordat overal staal-op-staal-sluiting is toegepast. Alleen in de kraan T is het niet te vermijden dat vloeistof onder hoogen druk met pakkingmateriaal moet gedicht worden. (In de kranen P en H is natuurlijk ook wel pakkingmateriaal aanwezig, maar dit pakkingmateriaal behoort tot den tweeden „druktrap").

Alle koppelingen zijn weer van het in de fig. 7 en 8 aangegeven systeem, op de verschillende plaatsen natuurlijk naar omstandigheden gewijzigd. Zoo worden bijv. de koppelingen voor de kraan P aangegeven door fig. 9. Steeds vindt men een stalen conus g die dan door een moer K of de flensplaat h tegen het vaste stuk wordt aangedrukt. In het eerste geval is de schroefgang links, opdat door het aanzetten van de moeren K de conus niet losser maar vaster gezet wordt. Voor de aansluiting met een flensplaat (fig. 7 en 9) is deze voorzorg niet noodig. De flensplaat wordt door tapbouten en moeren aangedrukt.

Ietwat uitvoeriger moeten wij nog stilstaan bij het stuk M, waarop de glazen meetbuis bevestigd is. Deze bevestiging heeft langen tijd een onoverkomelijke moeielijkheid geschenen. Wij hebben tot nu toe gezegd dat de druk binnen en buiten de meetbuis dezelfde was; dit is echter natuurlijk slechts bij benadering waar. Want de weg $R\,Q\,O\,M\,N$ is met kwik gevuld, de weg $R\,S_1\,S_2\,S_3\,S_4$ met olie, en daar het hoogteverschil van de meetbuis en R zeker 1.5 M. bedraagt, heerscht er binnen de meetbuis een druk van ongeveer 2 Atm. minder dan daarbuiten. De verschillende kitsoorten nu, die wij gebruikten om de meetbuis op N te bevestigen (Cailletetkit met of zonder schellak, lak, ook tusschengelegd pakkingmateriaal als ivoor) werden steeds door den druk verbrijzeld, al was het soms ook dat slechts onzichtbare scheurtjes ontstonden. Door den overdruk kwam dan persolie van buiten in de buis, en maakte door de verontreiniging van het kwik de metingen onmogelijk.

Ten slotte werd besloten de meetbuis van onderen over eenige centimeters te verplatineeren, dit te verkoperen en vervolgens te soldeeren aan het op het stalen stuk N bevestigde koperen pijpje k. (Fig.10) Hiermee scheen een oplossing gevonden, maar een nieuw bezwaar kwam nu. Wanneer bij persing het kwik in de buis kwam, kon dit bij het passeeren van de soldeerplaats met de tin in aanraking komen, en het gevormde amalgaam verontreinigde dan de meetbuis. Om dit te voorkomen werd de buis nog naar beneden verlengd met een conisch stukje l, dat sloot in een conisch gedeelte van het stalen pijpje N. Hoewel bovendien nog getracht werd, deze sluiting met zaponlak te verbeteren, was de soldeerplaats hiermee nog niet vol-

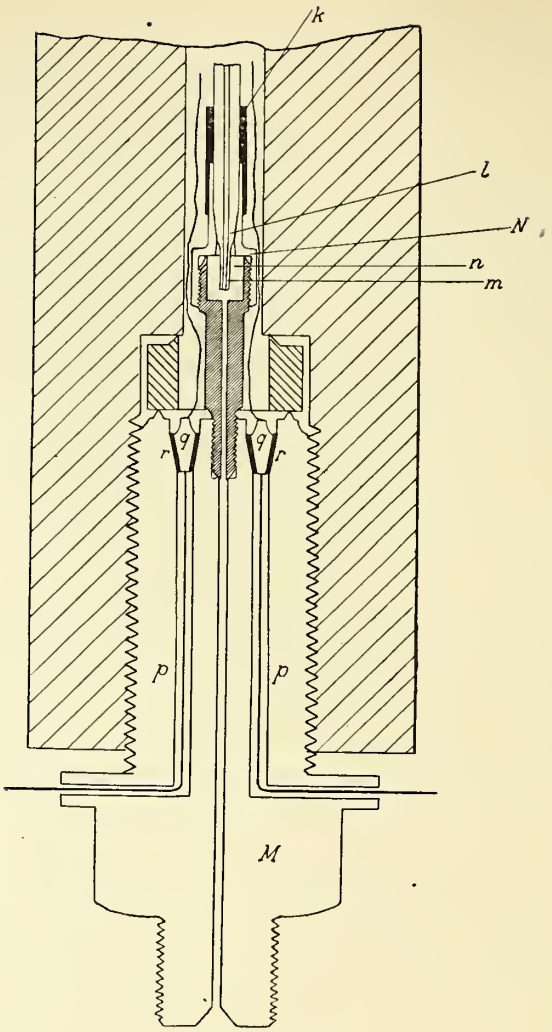


Fig. 10.

doende beveiligd. We hebben toen de meetbuis nog over eenige centimeters in een punt m uitgetrokken. Wanneer nu het gas in de buis samengeperst wordt, dan zal een gedeelte daarvan in de kleine ruimte n buiten de uitgetrokken punt afgesloten worden. Van het quantitatief overbrengen van eene gashoeveelheid moeten we daardoor voorloopig afzien. Ook moet steeds gezorgd worden, dat tijdens het meten van isothermen het kwik niet beneden de uitgetrokken punt m komt, omdat daardoor de hoeveelheid gas in de meetbuis zou kunnen veranderen. Maar dat nu de soldeerplaats bovendien door gas tot hooge drukken toe van het kwik gescheiden blijft, is voorloopig een onmisbaar voordeel.

In het stalen stuk M zijn vier kanalen p en door elk loopt een geisoleerde draad. De kanalen eindigen boven in eene conische verwijding. Hierin sluit een conisch ivoren ringetje r, en daarin een koperen conusje q. Aan den onderkant van dit laatste wordt de door het kanaal geisoleerde draad gesoldeerd. De bovenkant van twee dezer conusjes wordt verbonden met begin- en eindpunt van den volumedraad. Alleen de bovenkant staat onder druk, en door den conischen vorm wordt alles sluitend, zoodat we nu eene geisoleerde electrische verbinding met de meetbuis hebben.

Op de meetbuis wordt een van boven gesloten glazen buisje gehangen, waarop een platinadraadje bifilair gewikkeld is. De uiteinden hiervan zijn verbonden met de twee overige koperen conusjes.

Wij komen daarop terug bij de beschrijving der temperatuurmeting.

De persinrichting.

De druk wordt verkregen door een Schäffer en Budenberg-perspomp van de bekende constructie, alleen naar de omstandigheden

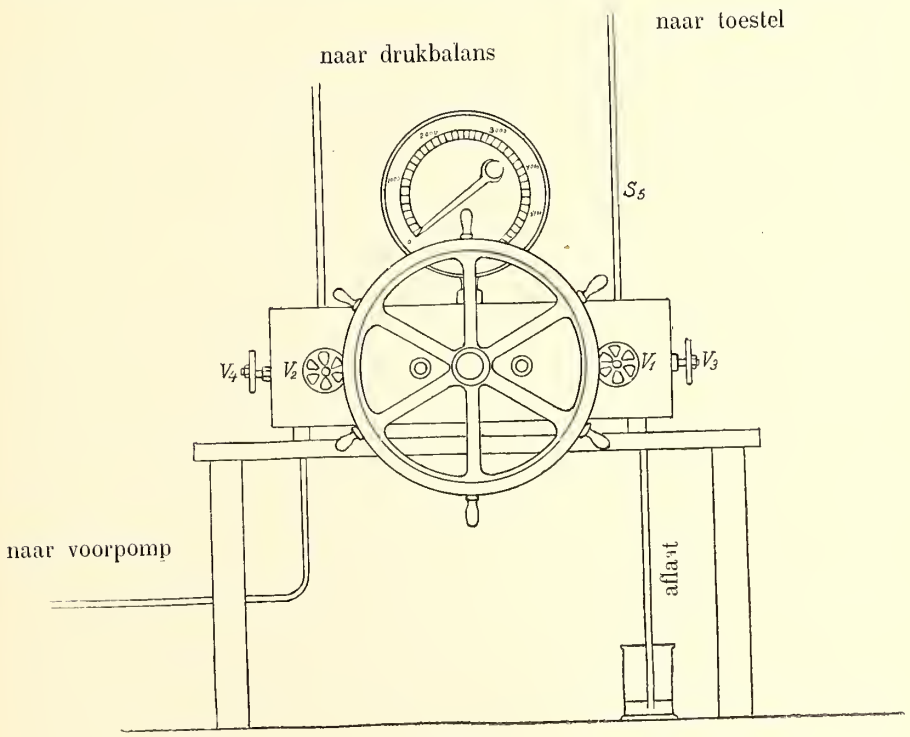


Fig. 11.

zwaarder uitgevoerd. Deze pers is voorzien van 4 kranen (fig. 11). Met de eene, V_1, staat de buis S_5 in verbinding, en het is deze kraan

die afgesloten wordt als men het werk 's avonds afbreekt nadat de meetbuis met gas gevuld is (verg. boven p. 814), V_2 kan de verbinding naar de groote drukbalans openen, resp. verbreken. Hier mondt de verbindingsbuis uit, die met den kop A en de ruimte C van de drukbalans (fig. 1) in verbinding staat. Alle koppelingen zijn met staal op staal gedicht als boven. V_3 is het aflaatventiel, V_4 eindelijk sluit den weg naar de voorpomp af. Deze voorpomp is een gewone olie zuig- en perspomp, waarmede men tot ongeveer 800 atm. kan komen. Heeft men dus de geheele ruimte voorbij V_1 tot dien druk volgepompt, dan wordt V_4 gesloten en de druk verder met het groote wiel der pers opgevoerd. Op den weg tusschen V_4 en de vóórpomp bevindt zich nog een ⊥-stuk. De zijweg die hier ontstaat kan door een hoogedrukkraan van gewone constructie afgesloten worden. Deze zijweg voert eenerzijds naar den kop van de kleine drukbalans, anderzijds naar een nauwkeurigen veermanometer, die tot 300 atm. kan aanwijzen. Met behulp van dezen veermanometer wordt — gelijk boven gezegd werd — de druk geregeld in den tijd dat er geen communicatie is tusschen binnen- en buitenzijde der meetbuis.

Op de groote drukpers staat ten slotte nog een groote veermanometer van Schäffer en Budenberg die tot 5000 atm. gebruikt kan worden; hij dient tot een voorloopige orientatie omtrent den heerschenden druk.

C. *De temperatuurmeting.*

Het was oorspronkelijk de bedoeling de temperatuur te meten onmiddellijk naast de meetbuis, dus binnen het vat L. Daarvoor waren dan ook in den aanvang de 3 en 4e geïsoleerde draden in het stuk M bestemd. Maar een nauwkeurig vooronderzoek, op dit punt gericht, toonde aan dat aldus geen nauwkeurige temperatuurmeting te bereiken viel. Gelijk immers Lisell en Lussana reeds hebben aangetoond, verandert de weerstand van een metaaldraad niet alleen door de temperatuur maar ook door den druk. En deze laatste verandering bleek geenszins zeer regelmatig te zijn. Nu eens keerde een draad na drukverhooging bij atmosferendruk tot zijn oorspronkelijken weerstand terug, dan weer traden blijvende weerstandsveranderingen op. Bovendien zou voor elken draad afzonderlijk empirisch vastgesteld moeten worden hoe groot de weerstandsverandering met den druk is, want deze veranderingen zijn bij draden uit schijnbaar hetzelfde materiaal volstrekt niet altijd gelijk. Nu vereischt echter zulk een ijking van den weerstandsdraad, dat men den draad in den

druktoestel op verschillenden druk kan brengen, terwijl men de temperatuur constant laat. Dit kan praktisch niet wel anders dan dat de geheele druktoestel in een thermostaat wordt opgesloten, en dat men dan, onder de noodige voorzorgen, voor de temperatuur van den weerstandsdraad onder druk die van den thermostaat neemt. Maar dan is het veel eenvoudiger ditzelfde maar direct bij de metingen toe te passen en aan te nemen dat ook daarbij de temperatuur van het vat L en zijn inhoud gelijk is aan die van den omgevenden thermostaat.

Toch kan daarbij een *thermoscoop* binnen L niet ontbeerd worden. Immers door de compressie- resp. dilatatiewarmte van het gas in de meetbuis komen binnen L temperatuurveranderingen van de orde van een graad voor. Beschikt men niet over een thermoscoop binnen L dan zal men noodeloos veel tijd moeten verliezen om zeker te zijn dat in L de stationaire toestand is teruggekeerd. Als zulk een thermoscoop doet nu de bifilair gewonden draad dienst, die (verg. p. 817) boven op de meetbuis wordt gezet. Door den derden en vierden geïsoleerden draad van het stuk M wordt deze weerstand naar buiten geleid en in verbinding gebracht met een WHEATSTONE'sche brug. De galvanometer van deze combinatie geeft aan of de stationaire toestand is ingetreden.

Afzonderlijke proeven bij atmosferendruk genomen, zoodat men een weerstandsthermometer in de ruimte binnen L brengen en daar heen en weer bewegen kon, hebben bewezen dat als de stationaire toestand in L ingetreden is, binnen L overal dezelfde temperatuur heerscht; althans kon voor de temperatuur boven en beneden in de ruimte in L (bij gebruik maken van den straks te beschrijven thermostaat) geen verschil van 0°.01 worden geconstateerd.

Eveneens bleek het dat de temperatuur, binnen L gemeten, en in den thermostaat die L omgeeft, binnen hetzelfde bedrag overeenstemde. Dit was echter eerst het geval toen niet alleen het geheele stuk L, maar ook de boven en beneden uitstekende sluitstukken M en een deel der aansluitende buizen in den thermostaat waren opgenomen. Bij een aanvankelijk geconstrueerden kleineren toestel, waarbij de stukken M buiten den thermostaat uitstaken, konden verschillen van de orde van 1°. binnen L worden geconstateerd.

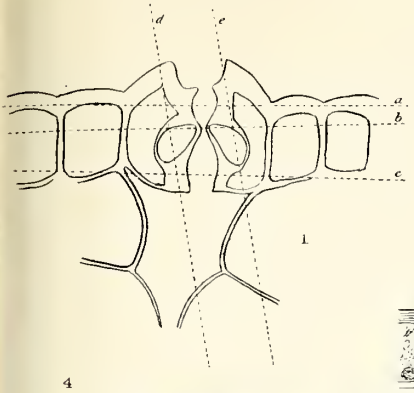
De inrichting van den thermostaat kan in weinig woorden worden geschetst. Rondom L hangt aan een stalen kabel W, die loopt over katrollen in de zoldering bevestigd, een plaatijzeren cylindermantel Z, door tegengewichten gebalanceerd; hij kan een paar d.M. op en neer geschoven worden. Op de buis O, die van de kraan H

naar M voert, zit oliedicht door middel van een pakkingbus een ijzeren cirkelvormige plaat N, wier doorsnede een weinig grooter is dan die van den cylinder. De cylinder draagt van onderen een flens, die door bouten en moeren kan bevestigd worden op de plaat, wanneer het sluitstuk M, en de buis O door middel van de daarbij behoorende moer K voldoende vastgedraaid zijn. Een leeren pakking tusschen flens en plaat maakt deze sluiting oliedicht. Van boven blijft de cylindermantel open. Een oliepompje aangedreven door de reeds herhaaldelijk genoemde transmissie-as vult dan den geheelen thermostaat met olie uit een grooten ijzeren voorraadbak. Door een tapkraan, die in de plaat N bevestigd is, (niet geteekend) en een daarmede verbonden compositieleiding, kan de olie weer afgelaten worden in dezen voorraadsbak. Vast met den cylindermantel verbonden en dus met hem op en neergaande is een roerder, die, als hij op zijn plaats is gebracht, weer door de transmissie-as in beweging kan gebracht worden. Voorts wordt binnen den cylinder een groote toluol-thermoregulateur opgehangen die in verbinding staat met een gasvlammetje dat tegen den plaatijzeren cylindermantel aanspeelt. Met behulp daarvan is het gemakkelijk de temperatuur op 0°.01 constant te houden.

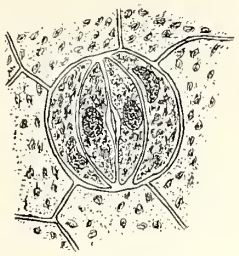
De temperatuur wordt bepaald door een platina weerstandsthermometer, die ingeschakeld is in een brug van WHEATSTONE gevormd door een HARTMANN en BRAUN weerstandsbank. De galvanometer is een HARTMANN en BRAUN spiegelgalvanometer. Het beeld van den stift eener NERNST-lamp wordt door den spiegel en een lens op een groote, aan de muur bevestigde schaal geworpen. De gevoeligheid van het instrument maakt dat met 0°.01 ongeveer 6 cM. afwijking op de schaal correspondeert. Men kan dus in het geheele vertrek onmiddellijk overzien of de temperatuur constant blijft, resp. hoeveel zij verandert. De aanwijzing in den thermoscoop, binnen in Z, wordt op dezelfde wijze op deze schaal overgebracht (alleen heeft de NERNSTbrander hier ter onderscheiding twee gloeiende staafjes). De waarnemer die aan de drukbalans of elders bezig is, kan zich dus van verre overtuigen of de stationaire toestand is ingetreden.

De weerstandsthermometer wordt met dezelfde verbindingsdraden en in dezelfde brugcombinatie als waarbij de metingen plaats hebben, geijkt. Hij wordt daartoe naast de hoofd-temperatuur-normaal van het laboratorium, in een buis met olie gevuld, geplaatst in den thermostaat die het vat A omgeeft; de temperatuur wordt hier op de gewone wijze constant gehouden.

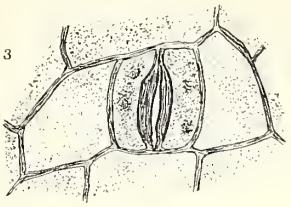
Amsterdam. *Nat. Lab. der Universiteit.*



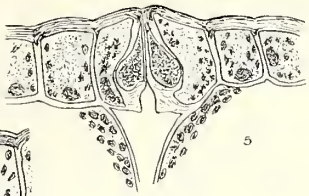
1



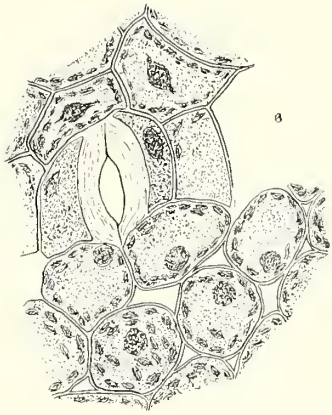
2



3

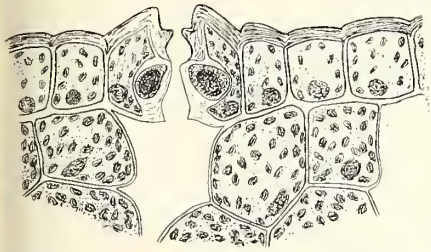


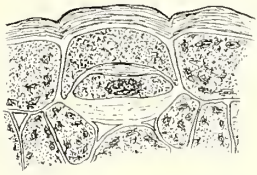
5



6

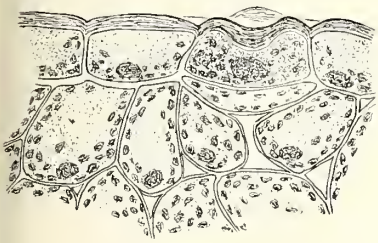
4



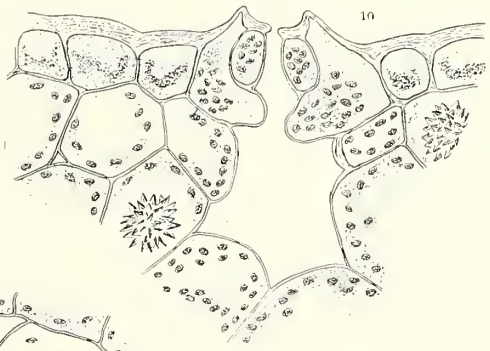


7

8

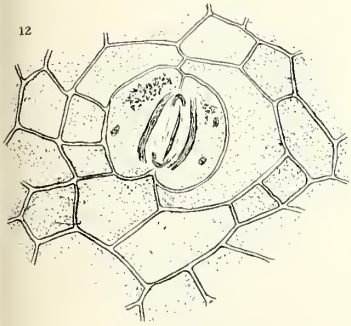


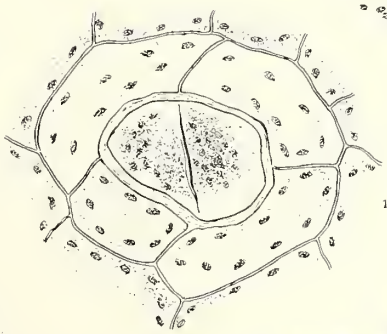
9a



10

12

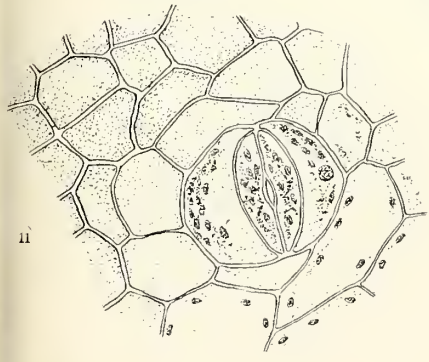




13

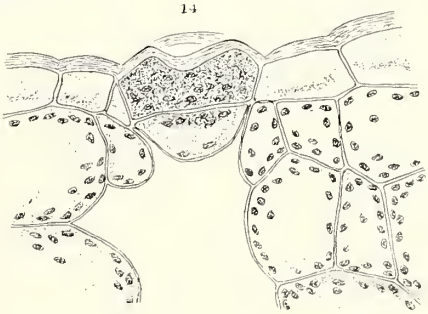
9c

14



11

9b



Microbiologie. — De Heer Beijerinck biedt eene mededeeling aan van den Heer Z. Kamerling: *„De Regulleering van de verdamping bij Viscum album en bij Rhipsalis Cassytha." Een bijdrage tot de kennis van het antagonisme tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende epidermiscellen.*

(Mede aangeboden door den Heer Hoogewerff).

In de laatste jaren werden door mij tal van proeven genomen om een inzicht te krijgen in de water-behoefte en het water-verbruik van verschillende tropische planten. In aansluiting aan deze, op Java en in Brazilië verrichte onderzoekingen werden in de laatste maanden ook met enkele inheemsche planten dergelijke proeven genomen. De wijze van onderzoek was bijna altijd dezelfde: afgesneden, bebladerde takken werden in het laboratorium in de schaduw opgehangen of op de vindplaats van de te onderzoeken plant aan de zon blootgesteld en periodiek, met kortere of langere tusschenpoozen gewogen.

Bij deze wijze van proefneming bepaalt men hoe groot de verdamping is, wanneer de weefsels van de plant nog het normale watergehalte bevatten en hoe de verdamping zich wijzigt, naarmate de weefsels van de plant langzamerhand waterarmer worden.

Bij vele planten konstateert men bij deze proeven een aanhoudende, zeer sterke verdamping van af het begin der proef totdat de bladeren der proeftakken verdroogd zijn toe. Bij andere soorten is de verdamping in het begin meer of minder sterk, maar vermindert langzamerhand totdat zij ten slotte tot op een minimumwaarde is gezonken. Deze vermindering of reguleering der verdamping berust blijkbaar op vernauwing of sluiting der huidmondjes, die bij de verschillende proefplanten meer of minder spoedig kan intreden en meer of minder ver kan gaan.

Bij enkele planten konstateerde ik bij deze proeven dat, in tegenstelling met het gewone, normale verloop der verdampingsreguleering, de intensiteit der verdamping in het begin duidelijk toenam om pas daarna op de gewone wijze af te nemen. Een dergelijke onregelmatigheid kan, wanneer er tenminste geen uitwendige invloeden — als temperatuur, verlichting, vochtigheids- en bewegingstoestand van de lucht — als oorzaak in aanmerking komen, moeilijk anders verklaard worden dan door aan te nemen dat de spleten der huidmondjes zich hier eerst verwijden, wanneer de plant begint te verwelken en pas naderhand vernauwen.

Zeer duidelijk nam ik dit verschijnsel waar bij Viscum album,

bij een vergelijkende proef die ik omtrent de verdamping van deze plant en van eenige zomergroene en wintergroene houtige gewassen aan had gezet. Publiceering van de uitvoerige resultaten is hier overbodig, ik laat slechts de getallen volgen die op de bewuste onregelmatigheid in de verdampingsreguleering betrekking hebben.

De proeftakjes waren in een open venster opgesteld, waar zij voor den middag niet, na den middag gedurende korten tijd door de zon beschenen werden.

6 September	Eerste proeftakje Viscum album. Gewicht in grammen.	6 September	Tweede proeftakje Viscum album. Gewicht in grammen.	6 September	Derde proeftakje Viscum album. Gewicht in grammen.
9.25	21.5 gram	9.35	15.75 gram	9.40	15.55 gram
9.45	21.2 „	10.	15.55 „	10.	15.50 „
10.10	21.0 „	10.15	15.4 „	10.20	15.42 „
10.45	20.7 „	10.55	15.0 „	10.55	15.24 „
11.15	20.27 „	11.25	14.57 „	11.25	14.94 „
11.45	19.82 „	11.55	14.12 „	12.	14.53 „
2.	18.3 „	2.15	13.22 „	2.15	13.15 „
3.35	17.2 „	3.35	12.92 „	3.35	12.75 „

De resultaten van deze proef worden overzichtelijker wanneer wij ze op de volgende wijze omrekenen:

Eerste Proeftak			
	Duur der periode	Totale verdamping	Verdamping gemiddeld per 5 minuten
9.25 tot 9.45	20 minuten	300 milligram	75 milligram
9.45 „ 10.10	25 „	200 „	40 „
10.10 „ 10.45	35 „	300 „	43 „
10.45 „ 11.15	30 „	430 „	72 „
11.15 „ 11.45	30 „	450 „	75 „
11.45 „ 2.	135 „	1520 „	56 „
2. „ 3.35	95 „	1100 „	58 „

Tweede Proeftak			
	Duur der periode	Totale verdamping	Verdamping gemiddeld per 5 minuten
9.35 tot 10.	25 minuten	200 milligram	40 milligram
10. „ 10.15	15 „	150 „	50 „
10.15 „ 10.55	40 „	400 „	50 „
10.55 „ 11.25	30 „	430 „	72 „
11.25 „ 11.55	30 „	450 „	75 „
11.55 „ 2.15	140 „	900 „	32 „
2.15 „ 3.35	80 „	300 „	19 „

Derde Proeftak			
	Duur der periode	Totale verdamping	Verdamping gemiddeld per 5 minuten
9.40 tot 10.	20 minuten	50 milligram	12.5 milligram
10. „ 10.20	20 „	80 „	20 „
10.20 „ 10.55	35 „	180 „	26 „
10.55 „ 11.25	30 „	300 „	50 „
11.25 „ 12.	35 „	410 „	59 „
12. „ 2.15	135 „	1380 „	51 „
2.15 „ 3.35	80 „	400 „	25 „

De drie proeftakjes waren gelijktijdig afgesneden, omstreeks te 9.20; voor het eerste takje vond dus de eerste weging omstreeks vijf minuten, voor de twee andere takjes respectievelijk vijftien en twintig minuten na het afsnijden plaats. Of de verdamping in de periode, die tusschen het afsnijden en de eerste weging verliep, aanmerkelijk veranderde, is in casu niet uit te maken; waar het op aan komt is het overeenstemmende gedrag van de drie proeftakjes die alle, $^3/_4$ tot $1^1/_2$ uur na het afsnijden, (wanneer zij 1 tot $4^0/_0$ van hun gewicht door verdamping verloren hebben) een duidelijke stijging der verdampingsintensiteit toonen, die ± twee uur later, (wanneer

het verdampingsverlies tot op 6 à 10% van het oorspronkelijke gewicht der proeftakjes gestegen is) een maximum bereikt en daarna weer afneemt.

De gelijktijdig met de Viscumtakjes op dezelfde wijze onderzochte takjes van Pirus malus en Populus nigra vertoonden geen dergelijke verschijnselen, de verdampingsintensiteit was hier zeer sterk en bleef bijna onveranderd totdat de proeftakjes verdroogd waren. Bij een, enkele dagen later op nauwkeurig overeenkomstige wijze aangezette proef met eenige wintergroene planten (Hedera helix, Pinus spec., Abies spec. enz.) was de verdamping oorspronkelijk ook sterk, maar nam geleidelijk af totdat een minimum was bereikt. Ook bij deze wintergroene planten was dus niets van de bij Viscum geconstateerde onregelmatigheid te bemerken.

De, voor de hand liggende conclusie dat er bij de proef met Viscum geen kwestie was van de een of andere, over het hoofd geziene, storende factor, maar van een, waarschijnlijk op den bouw van het huidmondje berustende physiologische eigenaardigheid, werd nader bevestigd doordat ik bij het doorzien van mijn proefprotokollen dezelfde onregelmatigheid zeer duidelijk terugvond bij een in Brazilië genomen proef met Rhipsalis Cassytha. De bouw van de huidmondjes van deze plant stemt namelijk in enkele, zeer opvallende eigenaardigheden met die van Viscum album overeen.

Bij de bewuste proef waarvan ik hier de resultaten ook slechts mededeel voor zoover zij voor de kennis van het verschijnsel in kwestie van belang zijn, was een groote plant, voorzichtig van de boomtak waarop zij groeide losgemaakt, en in het laboratorium opgehangen. Gedurende een tijdvak van 136 dagen werd het gewicht van deze proefplant af en toe opgenomen.

Er werd een gewichtsafname geconstateerd :

gedurende het eerste	etmaal		van 1,36 %	}	van het oorspronkelijke gewicht
„ „ tweede	„		„ 2,10 %		
„ „ derde	„		„ 2,13 %		
„ „ vierde	„		„ 1,77 %		
„ „ 5de, 6de en 7de	„	gemiddeld	„ 0,94 %		
„ „ 8ste en 9de	„	„	„ 0,904%		
„ „ 10de en 11de	„	„	„ 0,86 %		
„ „ 12de tot en met 16de	„	„	„ 1,01 %		
„ „ 17de „ „ „ 28ste	„	„	„ 0,88 %		
„ „ 29ste „ „ „ 37ste	„	„	„ 0,68 %		
„ „ 38ste „ „ „ 76ste	„	„	„ 0,42 %		
„ „ 77ste „ „ „ 104de	„	„	„ 0,23 %		
„ „ 105de „ „ „ 136ste	„	„	„ 0,15 %		

Wij zien ook hier hoe de verdampingsintensiteit toeneemt wanneer de proefplant $\pm 1^1/_2\ ^0/_0$ van haar gewicht heeft verloren om dan, naderhand, (wanneer het verdampingsverlies tot op $\pm 6^0/_0$ is gestegen) weer af te nemen. Bij deze proef met Rhipsalis Cassytha waren tevens ook eenige andere planten (Pothos aurea, Philodendron spec., Aechmea spec., Vriesea spec. div.) op dezelfde wijze onderzocht, zonder dat zich hierbij de eigenaardige onregelmatigheid in de verdampingsreguleering vertoonde.

Het ligt voor de hand om aan te nemen dat wij bij Viscum album en bij Rhipsalis Cassytha te doen hebben met het dikwijls in de literatuur vermelde, maar desondanks nog steeds kontroverse antagonisme tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de daaraan grenzende epidermiscellen. De laatste onderscheiden zich bij beide onderzochte planten van de overige epidermiscellen, zij zijn als zoogenaamde bijcellen van het huidmondje ontwikkeld.

Aangezien mijn beschouwingen en conclusies tot de onderzochte planten beperkt worden, zou het ons te ver voeren hier de geheele literatuur over de mechanika der huidmondjes te citeeren; het zal voldoende zijn het tegenwoordige standpunt van onze opvattingen omtrent dit antagonisme tusschen de sluitcellen en de aangrenzende epidermiscellen te karakteriseeren.

Mohl en Leitgeb hebben, gedeeltelijk op grond van proeven met geïsoleerde epidermisstukjes, aangenomen dat de huidmondjes passief gesloten worden door den turgordruk van den aangrenzende epidermiscellen.

Schwendener en diens school hebben daarentegen de opvatting verdedigd dat de bijcellen geen of slechts geringe beteekenis voor de mechanika van het huidmondje hadden.

Pfeffer [1]) wees in 1897 in een overzicht van deze verschillende opvattingen er op, dat de verschillende resultaten van de verschillende onderzoekers slechts in kwantitatief opzicht van elkander afweken en dat bij proeven met geïsoleerde epidermisstukjes de verschillend snelle wateropname in de verschillende cellen van grooten invloed kon zijn op de verschijnselen die men aan het huidmondje waarnam.

Benecke [2]) publiceerde in 1892 een speciale studie over de bijcellen der huidmondjes, waarin hij tot de conclusie kwam dat de bijcellen bij de sukkulenten de functie hadden om de invloed op de huidmondjes te elimineeren van de drukkende en trekkende krachten die, tengevolge van het schrompelen der bladeren bij waterverlies, in de epidermis werkzaam worden.

[1]) Pfeffer, Pflanzenphysiologie. Zweite Auflage 1897, Erster Band, S. 173.

[2]) Benecke, Die Nebenzellen der Spaltöffnungen, Botanische Zeitung 1892.

Op de kwestie van het antagonisme tusschen sluitcellen en bijcellen gaat BENECKE ternauwernood in: „Wir verfolgen diese Streitfrage „über die Bedeutung der Nebenzellen hier nicht weiter sondern „präcisiren nur noch unsere Stellungsnahme zu derselben. Es sei „betont dass wir eine allgemein gültige Lösung dieser Frage hier „nicht geben wollen noch können. Unserer Ansicht nach ist eben „die Fragestellung nach der Rolle der Nebenzellen in dieser Allge- „meinheit unrichtig, weil höchst wahrscheinlich diese eine von Fall „zu Fall wechselnde ist. Im Allgemeinen richtig wird eine ver- „mittelnde Stellungsnahme sein: Die Oeffnung des Spaltes wird durch „der Turgor der Schliesszellen selbst bewirkt, die angrenzenden Epi- „dermiszellen müssen in vielen Fällen zum Verschluss mit beitragen."

WESTERMAIER [1]) publiceerde in 1899 een studie over huidmondjes en hun bijapparaten, waarin hij op de kwestie van het antagonisme tusschen sluitcellen en aangrenzende epidermiscellen in het geheel niet ingaat.

COPELAND [2]) publiceerde in 1902 een uitvoerige studie over het mechanisme van de stomata, waarin hij zich op het standpunt stelt dat de turgordruk van de aangrenzende epidermiscellen slechts een passieve rol spelen kan bij het tot stand komen van de beweging der stomata. „In stomata, whose outline changes with their move- „ments, and only in these, the turgescence of the contiguous cells „must be a factor in determining the state of equilibrium, open, „closed, or intermediate. But because the pore closes with excessive „transpiration when turgescence in the leaf is least, because the „contents of the guard-cells furnish a clue to changes in turgor „which is wanting in the neighbouring cells, because some stomata „do not change their outline (surface view) in their movements, „because isolated stomata usually move like those on uninjured „leaves, and because the forms and structures of the guard-cells are „explicable and intelligible on this ground only, the conclusion cannot „be escaped that the turgescence of the neighbouring cells is a „passive factor, the active one being, as SCHWENDENER and his students „have maintained, the turgescence of the guard-cells".

HABERLANDT [3]) laat zich in den laatsten druk van zijn handboek bijna niet over de kwestie uit, maar schrijft blijkbaar ook aan den turgor der aangrenzende cellen zeer weinig beteekenis toe. De eenige zinsnede die op het antagonisme tusschen sluitcellen en aangrenzende

[1]) WESTERMAIER, Ueber Spaltöffnungen und ihre Nebenapparate. Festschrift für SCHWENDENER. Berlin 1899.

[2]) COPELAND, The Mechanism of Stomata. Annals of Botany XVI 1902.

[3]) HABERLANDT. Physiologische Pflanzenanatomie. Dritte Auflage 1904.

epidermiscellen betrekking heeft, is de volgende: „Bei einigen Gräsern „(Cynosurus echinatus, Aira capillita, Briza maxima) ist die Zen- „tralspalte auch im turgorlosen Zustande der Schliesszellen, nach „Tötung dieser, offen. In diesen Fällen müssen also, sofern die Spalt- „öffnungen überhaupt noch funktionsfähig sind, die beiden seitlich „gelagerten Nebenzellen durch ihren Turgordruck den Spaltenverschluss „herbeiführen".

Jost [1]) laat zich in een zeer recent handboek op de volgende wijze over de aanhangige kwestie uit: „Die Öffnungsweite der Spalte hängt „übrigens nicht allein von dem Turgordruck der Schliesszellen ab „sondern auch von dem Gegendruck der Nachbarzellen; wird dieser „etwa durch Anstecken der Zellen aufgehoben, so sieht man sofort „eine starke Spaltenöffnung in den Schliesszellen eintreten, ohne „dass in *diesen* der Druck gestiegen wäre. Umgekehrt kann aber „auch eine Druckzunahme in den Nachbarzellen einen passiven „Verschluss der Spaltöffnung herbeiführen. In wie weit indess die „Einwirkung der Nachbarzellen *in der Natur* eine Rolle spielt, dar- „über gehen die Meinungen der Autoren noch weit auseinander; „Schwendener [2]) schreibt den Nebenzellen gar keine, Leitgeb [3]) eine „sehr grosse Wichtigkeit zu, Darwin [4]) vermittelt".

Het komt mij voor dat de eigenaardige onregelmatigheid in de verdampingsreguleering van Viscum album en Rhipsalis Cassytha zich eenvoudig en ongedwongen laat verklaren door aan te nemen dat bij deze planten de spleet van het huidmondje zich bij het beginnende verwelken, onder den invloed van het antagonisme der sluitcellen en bijcellen eerst verwijdt en daarna vernauwt.

De huidmondjes van Viscum album zijn tamelijk groot en zijn dwars ten opzichte van de lengteas van de stengels en bladen gericht. Om den ingewikkelden bouw te overzien is het noodig doorsneden te beschouwen die het apparaat in verschillende richting en verschillend niveau getroffen hebben.

Een doorsnede die loodrecht op de richting van de spleet het huidmondje halveert geeft ongeveer het beeld te zien dat in Fig. 4 geteekend werd. Men ziet den sterk verdikten buikwand der epidermiscellen, de dikke lijsten die den voorhof van het huidmondje omsluiten, de bijcellen die zoowel van boven als van onderen de sluitcellen eenigszins omvatten en de zeer dikke, collenchymachtig ontwikkelde lijst die den binnenhof van het huidmondje omsluit. Wanneer het

[1]) Jost. Pflanzenphysiologie. Dritte Auflage 1913. Seite 58.

[2]) Schwendener 1881. Monatsberichte Berliner Akademie. S. 833.

[3]) Leitgeb 1886. Mittheilungen aus dem botanischen Institut zu Graz I.

[4]) Darwin 1898. Philos. Transactions (B) 190.

huidmondje in dezelfde richting, echter niet in het midden, maar dicht bij een der uiteinden doorsneden wordt, verandert het beeld. Men ziet dan (Fig 5) het lumen van de sluitcellen zich wigvormig naar boven toe voortzetten. De scheidingswand tusschen de bijcel en deze wigvormige voortzetting van de sluitcel is verdikt.

In de schematische Fig. 1 geven de lijnen *a*, *b* en *c* drie verschillende mogelijkheden aan, hoe in coupes evenwijdig aan de oppervlakte het huidmondje in verschillend niveau doorsneden kan zijn; de lijnen *d* en *e* geven twee verschillende mogelijkheden aan hoe in dwarsdoorsneden door het blad het, ongeveer evenwijdig aan de spleet van het huidmondje gevoerde mes de verschillende onderdeelen treffen kan.

Aan doorsneden die ongeveer aan de lijn *a* beantwoorden ziet men (Fig. 3) dat de voorhofspleet begrensd wordt door twee stevige, sterk gekutikulariseerde lijsten die zich aan weerskanten voortzetten in een niet gekutikulariseerde strook die aan den celwand van de aangrenzende epidermiscellen aansluit. Het mes is nu boven over de sluitcellen heengegaan, zonder deze te raken; de cellen die men in Fig. 3 aan weerskanten van de spleet ziet, zijn de bijcellen. Wanneer men dergelijke praeparaten met chloorzink-jodium behandelt, wordt de tegenstelling tusschen de gekutikulariseerde lijst en de niet gekutikulariseerde strook waarin deze aan weerskanten overgaat, volkomen duidelijk.

Aan dergelijke praeparaten dringt zich als het ware het denkbeeld op om de niet gekutikulariseerde strook met een gewrichtsband te vergelijken.

Men ziet tevens aan dergelijke, met chloorzink-jodium behandelde praeparaten dat de sluitcellen en bijcellen van het huidmondje overal waar zij aan de spleet en aan de ademholte grenzen, met een dunne cuticula zijn bekleed.

Wanneer men een praeparaat dat ons ongeveer het beeld van Fig 3 te zien geeft, met sterk zwavelzuur behandelt kan men toestanden te zien krijgen als in Fig. 9 zijn afgebeeld. De niet gekutikulariseerde „gewrichtsbanden" zijn hier opgelost; men ziet nog de twee gekutikulariseerde lijsten die zich in *a* en *b* in hun normalen stand bevinden, maar in *c* uit elkaar geweken en naar buiten omgevallen zijn. Aan deze lijsten sluit zich de dunne kutikula aan die de sluitcellen aan de binnenzijde bekleedt. De „gewrichtsbanden" zijn niet anders dan de verdikte membraanstrooken die zich in Fig. 5 tusschen de wigvormige voortzetting van het lumen der sluitcel en der bijcel in dwarsdoorsnede vertoonen.

Wanneer in praeparaten evenwijdig aan de oppervlakte het huid-

mondje in een dieper niveau, ongeveer met lijn *b* van Fig. 1 overeenstemmende, is getroffen, dus ongeveer in het niveau van de „centraalspleet" krijgt men een overeenkomstig beeld te zien als in Fig. 2 geteekend werd. De spleet is hier kort en nauw, de binnenwand van de sluitcel is, waar zij aan de spleet grenst, duidelijk verdikt. De bijcellen omgeven op dit niveau de sluitcellen halvemaanvormig. Een doorsnede op nog lager niveau, ongeveer correspondeerende met lijn *c* van Fig. 1, gaat onder het lumen der sluitcellen door, zonder dit te treffen. Men ziet dan, zooaals in Fig. 6 is afgebeeld, den binnenhof van het huidmondje, door de twee dikke cellulose lijsten omgeven. De celholten die men aan weerskanten van deze cellulose lijsten ziet, zijn niet de sluitcellen maar de bijcellen.

Wanneer een dwarsdoorsneden door het blad ongeveer volgens de lijn *d* van Fig. 1, evenwijdig aan de lengteas het huidmondje doorsnijdt, krijgt men ongeveer een beeld als met onze Fig. 7 overeenstemt. Van boven af volgen hier op elkander de sterk verdikte en gekutikulariseerde buitenwand, het lumen van de bijcel, de scheidingswand tusschen bijcel en sluitcel, het lumen van de laatste en de dikke celluloselijst. Gaat daarentegen het mes ongeveer volgens de lijn *e* dan volgen van boven af op elkaar, zooals in Fig. 8 afgebeeld werd, de gekutikulariseerde lijst die den voorhof begrenst, het lumen van de sluitcel, de scheidingswand tusschen sluitcel en bijcel en het lumen van de bijcel. Men kan in een dergelijke lengtedoorsneden door het huidmondje, al naar de richting waarin de snede gevoerd werd, de bijcel boven of onder de sluitcel te zien krijgen. Men ziet in Fig. 8 ook de eigenaardige, eenigermate haltervormige gedaante van de sluitcellen die ook uit een combinatie van de dwarsdoorsneden Fig. 4 en Fig. 5 op te maken is.

Wanneer wij er ons nu een voorstelling van willen maken hoe dit ingewikkeld gebouwde apparaat funktionneert, mogen wij aannemen dat de, door de kutikulalijsten gevormde voorspleet aanmerkelijk vernauwd en verwijd worden kan. Misschien kan ook de, door de dikke celluloselijsten begrensde binnenspleet vernauwd en verwijd worden, echter naar alle waarschijnlijkheid slechts in geringe mate. Turgorvariaties in de bijcellen moeten, zooals onmiddellijk uit de constructie blijkt, op de wijdte van de voorspleet invloed uitoefenen. De middenspleet (Centralspalte) zelve kan ongetwijfeld ook aanmerkelijk verwijd en vernauwd worden, het schijnt echter dat deze zich nooit geheel sluit, maar dat er altijd, op de wijze als in Fig. 2 afgebeeld, een kleine opening blijft bestaan.

Zoolang de bijcellen turgescent zijn, bieden zij weerstand aan den, door de sluitcellen uitgeoefenden druk; deze kunnen zich niet zoo

sterk krommen en de middenspleet niet zoo wijd openen als het geval zijn zoude, wanneer er door de bijcellen geen tegendruk uitgeoefend werd.

Wanneer de turgor in de bijcellen tengevolge van de verdamping eerder zinkt dan in de sluitcellen, moet een sterkere kromming van deze en verwijding van de middenspleet intreden.

Dat inderdaad de turgor in de bijcellen bij het beginnende verwelken eerder dalen zal dan in de sluitcellen, laat zich hooren, omdat de sluitcellen bijna geheel door de bijcellen worden omvat en het kleine gedeelte van den wand der sluitcellen, dat aan de spleet grenst, betrekkelijk sterk gekutikulariseerd is. Het komt mij voor dat in de eerste plaats het bladgroenhoudende parenchym water door verdamping afgeeft, dat deze cellen water onttrekken aan de epidermiscellen en aan de bijcellen der huidmondjes en dat ten slotte de bijcellen water onttrekken aan de sluitcellen.

De karakteristieke eigenaardigheid der huidmondjes in quaestie schijnt mij daarin gelegen te zijn: 1°. dat de sluitcellen slechts een kleine vrije oppervlakte hebben waarvan de wand nog betrekkelijk sterk gekutikulariseerd is en 2°. dat zij aan geen andere epidermiscellen grenzen dan aan de bijcellen zoodat de watertoevoer en waterafgifte van de sluitcellen geheel en al door bemiddeling van de bijcellen geschiedt.

Wanneer inderdaad de turgor in de bijcellen eerder zinkt dan in de sluitcellen moet dus bij het beginnende verwelken van het blad de middenspleet der huidmondjes zich verwijden. In dit beginstadium, wanneer de turgor in de bijcellen al afgenomen, in de sluitcellen echter nog onveranderd is, trachten de bijcellen de voorspleet te vernauwen, de sluitcellen trachten deze te verwijden. Wanneer in een volgend stadium ook in de sluitcellen de turgor zinkt, werken de bijcellen en sluitcellen te samen om de voorspleet te vernauwen en dan vernauwt zich ook de middenspleet.

Voor het onderzoek over den bouw van de huidmondjes van Rhipsalis Cassytha stond mij slechts kasmateriaal ter vervoeging omdat ik verzuimd had uit Brazilië spiritusmateriaal van deze plant mede te nemen,

De huidmondjes zijn hier, evenals bij de Loranthaceën, meestal dwars ten opzichte van de lengteas [1]) van den stengel gericht.

---

[1]) Deze eigenaardige oriënteering komt overigens tamelijk zelden voor, Löw vermeld haar voor Casuarina, Pfitzer o.a. voor Colletia, schrijver dezes nam haar ook waar bij Cassytha filiformis.

Op mediane lengtedoorsneden door den stengel ziet men dat, op overeenkomstige wijze als bij Viscum album, de bijcellen van boven en van onderen de sluitcellen omvatten. Fig. 10 geeft een afbeelding van een dergelijk, loodrecht op de richting van de spleet ongeveer gehalveerd huidmondje van Rhipsalis Cassytha.

Op dwarsdoorsneden door den stengel kan men van de, in de lengterichting doorgesneden huidmondjes beelden krijgen als Fig. 14, waar men onder de haltervormige sluitcel het uitpuilende onderste gedeelte van de bijcel ziet en boven de sluitcel, op den achtergrond, de in Fig. 10 terugtevinden plooi in den wand van de bijcel, welke plooi boven het niveau van de andere epidermiscellen uitsteekt.

Een doorsnede die, evenwijdig aan de oppervlakte, in het niveau van de voorspleet boven over de sluitcellen heengaat zonder deze te raken, geeft ongeveer een beeld als Fig. 12. Men ziet de twee celwandplooien en daartusschen de enge voorspleet die aan de beide einden door een, niet altijd even duidelijke kleine gebogen plooi wordt begrensd. De twee groote halvemaanvormige cellen die men op het eerste gezicht voor de sluitcellen houden zoude, zijn inderdaad de bijcellen. Wanneer het huidmondje eveneens evenwijdig aan de oppervlakte maar op een dieper niveau, ongeveer op de hoogte van de middenspleet getroffen wordt, krijgt men een beeld zooals in Fig. 11 werd geteekend. De doorsnede was niet volkomen evenwijdig aan de stengeloppervlakte, aan den eenen kant (in de teekening boven) zijn de gewone epidermiscellen, aan den anderen kant (in de teekening beneden) zijn de cellen onder de epidermis doorgesneden.

Wordt het huidmondje in nog dieper niveau doorgesneden, dan kan men een beeld bekomen zooals in Fig, 13 werd geteekend. De aan de inwendige ademholte grenzende gedeelten van den wand der omgevende parenchymcellen zijn (wel niet altijd maar toch meestal) tamelijk sterk verdikt [1]) en in het zoodoende gevormde kanaal ziet men de twee bijcellen die door een lange, maar zeer nauwe spleet gescheiden zijn. Fig. 13 werd geteekend naar een praeparaat dat van de binnenzijde bekeken werd.

Het schijnt dat bij de huidmondjes van Rhipsalis Cassytha op drie plaatsen vernauwing resp. verwijding plaats vinden kan en wel: 1e. in het niveau van de middenspleet tusschen de betrekkelijk dunne wanddeelen der beide sluitcellen, 2e in het niveau van de voorspleet tusschen de dikke, sterk gekutikulariseerde lijsten die deze voorspleet

[1]) Hierop werd het eerst de aandacht gevestigd door Vöchting, Beiträge zur Morphologie und Anatomie der Rhipsalideën Pringsheim's Jahrbücher IX. 1873—74.

Ook Benecke en Westermaier (l.c.) vermelden deze eigenaardigheid en spreken een vermoeden uit over de waarschijnlijke beteekenis ervan.

van weerszijden begrenzen, 3e in het niveau onder de sluitcellen tusschen de dunwandige, naar onderen uitpuilende gedeelten der bijcellen.

Het ligt voor de hand dat ook bij Rhipsalis Cassytha bij het beginnende verwelken de turgor in de bijcellen eerder zinkt dan in de sluitcellen zelve en dat hiervan, op overeenkomstige wijze als bij Viscum album, verwijding van de middenspleet en toename van de per tijdeenheid verdampte hoeveelheden een gevolg is.

Als karakteristieke eigenaardigheid waarop de waargenomen onregelmatigheid in de verdampingsreguleering bij beide onderzochte planten berust, beschouw ik vooral de wijze waarop elke sluitcel door één, als bijcel ontwikkelde epidermiscel omvat en van de andere epidermiscellen gescheiden wordt.

Het komt mij waarschijnlijk voor dat ook bij andere planten, waar de huidmondjes op overeenkomstige wijze gebouwd zijn, zich dezelfde onregelmatigheid in de reguleering der verdamping zal vertoonen. Minder duidelijk dan bij Viscum album en Rhipsalis Cassytha, maar toch op overeenkomstige wijze, schijnt zich bij de Braziliaansche Loranthus dichrous dezelfde eigenaardigheid te vertoonen, zooals uit de volgende cijfers blijkt.

Verdamping van twee aan de zon blootgestelde takjes van Loranthus dichrous Mart.

's Namiddags	Eerste proeftakje		Tweede proeftakje	
	waargenomen gewicht	gewichtsverlies	waargenomen gewicht	gewichtsverlies
1.9	29.9 gram		25.5 gram	
1.14	29.1 „	0.8 gram	24.9 „	0.6 gram
1.19	28.4 „	0.7 „	24.5 „	0.4 „
1.24	27.8 „	0.6 „	24.05 „	0.45 „
1.29	27.0 „	0.8 „	23.6 „	0.45 „
1.34	26.5 „	0.5 „	23.1 „	0.5 „
1.39	26.05 „	0.45 „	22.75 „	0.35 „
2.9	23.5 „	0.41 gr. (gemiddeld per vijf minuten)	20.7 „	0.34 gr. (gemiddeld per vijf minuten)
2.39	20.8 „	0.45 „	18.95 „	0.29 „
3.9	18.3 „	0.42 „	17.0 „	0.325 „

Deze cijfers hebben betrekking op een in Campos genomen vergelijkende proef omtrent de verdamping van Loranthus dichrous en Psidium guajava, waarbij de verdampingsreguleering bij de laatste soort gelijkmatig plaats vond maar ook weer bij Loranthus dichrous opvallend onregelmatig verliep. Ook hier zien wij de per tijdeenheid verdampte hoeveelheden in het begin dalen, daarna duidelijk stijgen (wanneer de takjes ± 5% aan gewicht verloren hebben) en tenslotte weer opnieuw afnemen (wanneer het gewichtsverlies ± 10% bedraagt). Toen de proef om 3.9 afgeloopen was, begonnen beide proeftakjes reeds te verdrogen.

Wij kunnen de resultaten van ons onderzoek op de volgende wijze resumeeren:

Wanneer men afgesneden bebladerde takken of geheele planten verwelken laat en door middel van periodieke wegingen de verdamping nagaat, blijkt het dat bij de meeste planten, hetzij de telkens per tijdeenheid verdampte hoeveelheden ongeveer konstant blijven totdat de proeftak verdroogd is of dat deze hoeveelheden gelijkmatig afnemen totdat de verdamping tot op een minimum is gereduceerd. Bij Viscum album en Rhipsalis Cassytha neemt men echter bij dergelijke proeven het eigenaardige verschijnsel waar dat deze, per tijdeenheid verdampte hoeveelheden, wanneer de proeftak (of proefplant) een zeker gewichtsverlies heeft geleden (variëerende van 1 tot 4%), gaan toenemen om naderhand, wanneer het gewichtsverlies grooter is geworden (variëerende van 6 tot 10%), weer te gaan afnemen.

Men mag aannemen dat deze toename van de intensiteit der verdamping bij het beginnende verwelken berust op verwijding van de spleten der huidmondjes, een verwijding die echter slechts van betrekkelijk korten duur is en naderhand weer door een vernauwing wordt gevolgd.

De verwijding van de huidmondjes wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het antagonisme tusschen de sluitcellen en de bijcellen der huidmondjes, in dier voege dat de turgor in de bijcellen eerder begint af te nemen dan in de sluitcellen, van welk verschijnsel dan een sterkere kromming der sluitcellen en verwijding van de spleten der huidmondjes het gevolg is.

De bijcellen van de huidmondjes omvatten, zoowel bij Viscum album als bij Rhipsalis Cassytha de sluitcellen op een eigenaardige wijze; waarschijnlijk moet hierin de oorzaak van het tot stand komen der onderzochte onregelmatigheid in de verdampingsreguleering gezocht worden.

VERKLARING VAN DE TEEKENINGEN.

Alle teekeningen, met uitzondering van de schematische figuur 1 en van figuur 9, die betrekking heeft op een met geconcentreerd zwavelzuur behandeld praeparaat, werden geteekend naar ongekleurde, op de gewone wijze behandelde praeparaten van alcoholmateriaal dat uit de hand gesneden werd. De teekeningen werden met de camera lucida geschetst.

Fig. 1. Schematische dwarsdoorsnede door een huidmondje van Viscum album. De lijnen *a*, *b*, *c*, *d* en *e* geven verschillende richtingen en niveaus aan, hoe het huidmondje doorgesneden worden kan. De lijn *a* correspondeert ongeveer met Fig. 3, *b* met Fig. 2, *c* met Fig. 6, *d* met Fig. 7, *e* met Fig. 8.

Fig. 2. Viscum album. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte van het blad. Niveau ongeveer als van de lijn *b* in Fig. 1.

Fig. 3. Viscum album. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte van het blad. Niveau ongeveer als van de lijn *a* in Fig. 1.

Fig. 4. Viscum album. Uit een lengtedoorsnede door het blad. Huidmondje dwars doorsneden, de sluitcellen ongeveer gehalveerd.

Fig. 5. Viscum album. Uit een lengtedoorsnede door het blad. Hnidmondje dwars doorsneden, dicht bij het uiteinde.

Fig. 6. Viscum album. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte van het blad. Niveau ongeveer als van lijn *c* in Fig. 1.

Fig. 7. Viscum album. Uit een dwarsdoorsnede door het blad. Huidmondje evenwijdig aan de spleet doorgesneden, ongeveer in de richting van de lijn *d* in Fig. 1.

Fig. 8. Viscum album. Uit een dwarsdoorsnede door het blad. Huidmondje evenwijdig aan de spleet doorgesneden, ongeveer in de richting van de lijn *e* in Fig. 1. Het praeparaat lag zoodanig dat de, door het mes verwijderde spleet van het huidmondje, zich aan de bovenkant bevonden zoude hebben.

Fig. 9. Viscum album. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte, die met geconcentreerd zwavelzuur behandeld werd. De kutikulalysten die men in Fig. 3 in verband met het celwandnet ziet, zijn door de inwerking van het zwavelzuur los geraakt. De „gewrichtsbanden" zijn in het zwavelzuur opgelost. *a* en *b* in den normalen stand, bij *c* zijn de lijsten naar buiten omgevallen.

Fig. 10. Rhipsalis Cassytha. Uit een mediane lengtedoorsnede door den stengel. Huidmondje dwars doorgesneden, sluitcellen ongeveer gehalveerd. Het praeparaat is bij het snijden en praepareeren eenigszins verwrongen, zoodat de spleet, vooral in het midden en beneden wijder is dan in de intakte plant.

Fig. 11. Rhipsalis Cassytha. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte. Niveau van de middenspleet.

Fig. 12. Rhipsalis Cassytha. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte. Niveau boven de sluitcellen, men ziet de voorspleet.

Fig. 13. Rhipsalis Cassytha. Uit een doorsnede evenwijdig aan de oppervlakte, omgekeerd op het voorwerpsglas gelegd. Niveau onder de sluitcellen,

men ziet de kanaalvormige inwendige ademholte, die door de twee bijcellen afgesloten is.

Fig. 14. Rhipsalis Cassytha. Uit een dwarsdoorsnede door den stengel. Huidmondje evenwijdig aan de spleet doorgesneden, in een richting ongeveer met lijn *e* van Fig. 1 overeenkomende, praeparaat op overeenkomstige wijze georiënteerd als het in Fig. 8 geteekende praeparaat van Viscum.

Leiden, December 1913. *Botanisch Laboratorium.*

Natuurkunde. — H. Kamerlingh Onnes en Albert Perrier: „*Magnetische Onderzoekingen. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit.*" (Vervolg van Meded. N°. 139*a* uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden, aangeboden in de Zitting van 25 October 1913).

§ 7. *Bronnen van fouten. Gevoeligheid. Nauwkeurigheid. Storende magnetische werkingen.* De werking van den magneet op den drager zonder proefbuisje bleek, zelfs wanneer het benedeneinde van den drager op de temperatuur van vloeibare waterstof gebracht was, verwaarloosd te mogen worden. Ook die op de klos van den drager was onmerkbaar, zelfs wanneer door deze klos een veel sterkere stroom i_m liep dan bij de proeven gebruikt werd [1]). Zij zou buitendien, zoo zij in aanmerking mocht komen, geëlimineerd worden, door de boven aangegeven wijze van waarneming. Wat den invloed van de vaste klos op de bovenste geleidingsveer betreft, deze is waarschijnlijk wel niet te verwaarloozen, maar hij kan niet tot fouten aanleiding geven, omdat zoowel bij de calibratie als bij de waarnemingen aan deze veer niets veranderd wordt.

Wij vermelden nog, dat door de wijze waarop de stroomgeleidingen aangelegd zijn, in verband met de volgorde der aflezingen, alle werkingen van den electromagneet en van de rheostaten op de amperemeters of van deze op elkaar geëlimineerd worden. Deze werkingen zijn overigens zeer klein.

Capillaire werkingen. In het begin hebben wij ons wel eenigszins bezorgd gemaakt over de capillaire werkingen tusschen de steeltjes van de drijvers en het kwikoppervlak en tusschen de proefbuisdragers en het oppervlak van het bad. Het regelmatig terugkeeren van den drager telkens tot hetzelfde nulpunt heeft bewezen, dat storingen uit dezen hoofde bij onze proeven niet zijn voorgekomen. Wij hadden

[1]) Wanneer de as van de klos juist in het symmetrie-vlak der polen valt en door het midden van het interferrum gaat is deze kracht volstrekt nul.

er dan ook steeds groote zorg aan besteed om het kwikoppervlak in hooge mate zuiver te houden.

Trillingen. Dreuningen van den grond hebben een zeer schadelijken invloed op de waarnemingen, daar zij sterk vergroot op den toestel overgaan en den zwevenden drager licht in hinderlijke schommeling brengen. Door de dreuningen opgewekte trillingen van het microscoop, welke ons aanvankelijk ook last bezorgden, konden worden weggenomen door het steviger te bevestigen.

De drager komt bij elke verandering van de krachten, die op hem werken, in beweging, wat tot verticale schommelingen van groote amplitude aanleiding geeft. Om deze te dempen zijn aan de drijvers glazen vleugeltjes bevestigd, zoodat het stelsel na 2 of 3 slingeringen tot rust komt. Eindelijk veroorzaken ook de dampbellen, die voortdurend in het bad opstijgen kleine verticale slingeringen van den drager, die des te sterker zijn, naarmate de dichtheid van het vloeibare gas grooter is. Tegen deze trillingen is de betrekkelijk groote trage massa — ongeveer 200 gram — van den drager naast de zooeven genoemde demping het beste hulpmiddel gebleken. De demping had trouwens zonder bezwaar grooter gemaakt kunnen worden. Maar het was voordeeliger niet verder te gaan daar de beweging van het stelsel aldra aperiodisch zou zijn geworden en een paar schommelingen zeer bevorderlijk zijn om den invloed der capillaire werkingen op den drager telkens op een zelfde bedrag te brengen.

Bronnen van fout in de proefvoorwerpen zelve gelegen. Voor de berekening van de specifieke magnetisatie heeft men de *massa per eenheid van lengte* van de stof, met welke het proefbuisje gevuld is, noodig. De totale massa die men in het buisje gebracht heeft, kan zoo nauwkeurig bepaald worden als men maar wenscht, de lengte echter over welke zij in het buisje uitgespreid is kan ten gevolge van de onregelmatige begrenzing aan de beide einden niet nauwkeuriger dan tot op 0.2 à 0.3 m.m. bepaald worden.

Verder wordt bij de berekening ondersteld, dat de verdeeling over de geheele buis gelijkmatig is, wat ook niet volstrekt juist kan zijn, wegens kleine verschillen in diameter en kleine verschillen in den graad van samenpakking, die bij het vullen op verschillende hoogte verkregen is, maar deze fout is ongetwijfeld gering en zij doet haar invloed alleen gelden op de *absolute* waarde van de *berekende susceptibiliteit*; wanneer men dezelfde proefbuis in denzelfden stand bij de verschillende temperaturen gebruikt, heeft de bedoelde fout geen invloed op de *relatieve* uitkomsten, die het hoofddoel van ons onderzoek zijn.

De relatieve uitkomsten kunnen echter onjuist worden in het geval, dat tusschen twee proeven bij verschillende temperatuur eenige anisotrope korrels, die samen een isotrope groep vormen, ieder voor zich eene andere richting aannemen, bijv. zoo, dat de richting van grootste susceptibiliteit er van tot de richting van de krachtlijnen nadert; de gemiddelde susceptibiliteit van de groep zal dan immers veranderen. Men kan voorkomen, dat zoo iets onopgemerkt plaats grijpt door de waarnemingen bij lage temperatuur in te sluiten tusschen twee waarnemingen bij gewone temperatuur. Om de meer algemeene vraag te beantwoorden, in hoeverre eene schijnbare isotropie bij in werkelijkheid anisotrope stoffen bereikt kan worden door ze in meer of minder fijn gekorrelden toestand in buisjes van 5 tot 8 m.m. diameter te persen, kan men de proeven zonder verder iets aan de omstandigheden te veranderen, herhalen na het proefbuisje, door het om zijne as te draaien, in eene andere richting ten opzichte van de krachtlijnen te hebben gebracht. In twijfelachtige gevallen zijn wij op deze wijze te werk gegaan.

Numerische gegevens. De beschreven klossen kunnen gedurende een kwartier stroomen van onderscheidenlijk 6 amp. (i_f) en 1,5 amp. (i_m) verdragen; de kracht welke zij dan op elkaar uitoefenen is ongeveer 25 gram. Dit is dus bij de gegeven inrichting als grenswaarde te beschouwen van de kracht, die met den toestel gemeten kan worden. Onder gunstige omstandigheden (weinig dreuning) kan men nog een verandering van 0,001 gram in de op den drager uitgeoefende kracht waarnemen. In het algemeen gaven de bestudeerde paramagnetische stoffen aanleiding tot aantrekkingen van eenige grammen, soms zelfs van meer. De nauwkeurigheid der uitkomsten wordt dus eerder begrensd door de nauwkeurigheid van de ampèremeters dan door die van den toestel zelf. Van de drie ampèremeters lieten twee, bij elk van welke men voortdurend op een der deelstrepen van de schaal instelde, toe, de relatieve gevoeligheid tot op een duizendste te brengen. De derde was op weinig na even nauwkeurig. Bij de relatieve metingen van de berekende susceptibiliteit kan men dus in 't algemeen eene nauwkeurigheid van 0,2 à 0,3 % bereiken. Wat de absolute nauwkeurigheid betreft, deze lijdt er eenigzins onder dat men niet zeker is van de homogeniteit van het proefvoorwerp (zie boven); hoofdzakelijk wordt zij echter begrensd door de nauwkeurigheid van de bepaling van het magnetische veld, waarvan het kwadraat in de formule voor de susceptibiliteit voorkomt, en niet door die van den toestel.

Er blijft ten slotte nog een belangrijke factor te beschouwen, nl. de gelijkmatigheid van de temperatuur van het bad. Storingen hierin

zullen voor verschillende stoffen een verschillenden invloed hebben, want de verandering van de susceptibiliteit met de temperatuur is voor verschillende stoffen zeer verschillend, vooral wanneer men het absolute nulpunt nadert.

Bij onze proeven zijn storingen uit hoofde van ongelijkmatigheid van temperatuur in 't algemeen niet opgemerkt. Alleen bij gadoliniumsulfaat, welks susceptibiliteit dan ook het sterkst met de temperatuur verandert (1 % voor 0,2 graad bij 20° K.) stemden de metingen in verschillende velden (dus op verschillende tijdstippen) minder goed met elkaar overeen, dan verwacht mocht worden, wanneer men alleen rekening hield met de nauwkeurigheid van de magnetische bepalingen.

Wiskunde. — De heer D. J. Korteweg biedt eene mededeeling aan van den Heer H. J. E. Beth: „*De omhullende der osculeerende ellipsen, beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. Cardinaal).

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering worden opgenomen).

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. N°. 139*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: E. Oosterhuis. „*Magnetische onderzoekingen.* XI. *Wijziging in den cryomagnetischen toestel van* Kamerlingh Onnes *en* Perrier."

(Mede aangeboden door den Heer J. P. Kuenen).

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. N°. 139*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Albert Perrier en H. Kamerlingh Onnes. „*Magnetische onderzoekingen.* XII. *De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee verschillende toestanden.*"

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen.)

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N°. 139*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, ALBERT PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES: *Magnetische onderzoekingen.* XIII. *De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme.*

(Deze mededeeling zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

De vergadering wordt gesloten.

(12 Februari, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Februari 1914.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.

Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 842.

Jaarverslag van het Zoologisch Insulinde-fonds over 1913, p. 844.

Jaarverslag der Geologische Commissie over 1913, p. 845.

TINE TAMMES: „De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL." (Medegedeeld door den Heer J. W. MOLL), p. 846.

H. J. E. BETH: „De omhullende der osculeerende ellipsen, beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn." (Aangeboden door de Heeren D. J. KORTEWEG en J. CARDINAAL), (Met een plaat.) p. 857.

JAN DE VRIES: „Kubische involuties in het vlak," p. 872.

J. J. VAN LAAR: „Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag". (Vervolg). (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 885.

F. M. JAEGER en H. S. VAN KLOOSTER: „Studiën op het gebied der silikaatchemie. I. Over de verbindingen van lithiumoxyde en kiezelzuur." (Aangeboden door de Heeren P. VAN ROMBURGH en H. HAGA), p. 900.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Electrocardiogrammen van overlevende menschelijke embryonen", p. 923.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels". XIII., p. 926.

W. P. A. JONKER: „Verband tusschen de adsorptie-isotherm en de wetten van PROUST en HENRY." (Aangeboden door de Heeren F. A. H. SCHREINEMAKERS en ERNST COHEN), p. 941.

W. REINDERS: „De reciproke zoutparen $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3$ en de bereiding van conversiesalpeter." (Aangeboden door de Heeren F. A. H. SCHREINEMAKERS en S. HOOGEWERFF), p. 945.

C. E. BENJAMINS: „De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale harttonen." (Aangeboden door de Heeren H. ZWAARDEMAKER en C. A. PEKELHARING). (Met een plaat), p. 956.

F. THEUNISSEN: „Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van Acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus."(Aangeboden door de Heeren L. BOLK en C. WINKLER), p. 963.

S. DE BOER: „Over den reflectorischen invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel op de lijkverstijving bij koudbloedige dieren." (Aangeboden door de Heeren C. A. PEKELHARING en C. WINKLER), p. 971.

J. BÖESEKEN en W. D. COHEN: „Over de reductie van aromatische ketonen." II. (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en P. VAN ROMBURGH), p. 981.

J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: Naschrift op de mededeeling „Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanmetingen te Greenwich." (Aangeboden door de Heeren E. F. en H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN), p. 988.

A. SMITS, A. KETTNER en A. L. W. DE GEE: „Over het pyrophorisch verschijnsel bij metalen." (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en A. F. HOLLEMAN), p. 990.

A. SMITS: „Antwoord aan den Heer COHEN op zijn opmerkingen onder den titel van Allotropie en elektromotorisch Evenwicht." (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en A. F. HOLLEMAN), p. 993.

A. J. VAN PESKI: „Over een nieuwe bereiding van carbonzuuranhydriden." (Aangeboden door de Heeren S. HOOGEWERFF en A. P. N. FRANCHIMONT), p. 996.

H. A. BROUWER: „Over homoeogene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten." (Aangeboden door de Heeren G. A. F. MOLENGRAAFF en K. MARTIN), p. 998.

E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. XI. Wijziging in den cryomagnetischen toestel van KAMERLINGH ONNES en PERRIER." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN), p. 1002.

ALBERT PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES: „Magnetische onderzoekingen. XII. De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee toestanden", p. 1004.

ALBERT PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES: „Magnetische onderzoekingen. XIII. De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme." p. 1012.

H. KAMERLINGH ONNES: „Verdere proeven met vloeibaar helium. I. Het Halleffect en de magnetische weerstandsverandering bij lage temperaturen. IX. Het ontstaan van galvanischen weerstand in supraleiders, die in een magnetisch veld worden gebracht, bij eene drempelwaarde van het veld", p. 1027.

H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. XIV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen." (Vervolg van VII), p. 1033.

G. J. ELIAS: „Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES)' p. 1037.

W. H. JULIUS: „Toetsing van de dispersie-theorie der zonneversehijnselen aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN betreffende verplaatsingen van de Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den zonnerand en in dat van zonnevlekken," p. 1037.

Ter uitgave in de werken der Akademie aangeboden verhandelingen van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN: „The larynx of the Oedontoceti. A contribution to the anatomy of Monodon monoceros" en „Urogenital system in Monodon", p. 1037.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Eene missive van ZExc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 16 Februari j.l., met bericht dat de aankoop van 600 m. gr. radium (zooals door de Afdeeling bij haar schrijven aan den Minister van 3 Februari j.l. geadviseerd was) in de tegenwoordige omstandigheden voor 's Rijks kas te bezwarend wordt geacht, doch dat de Minister er wel toe wil overgaan een kleinere hoeveelheid aan te schaffen en die te stellen ter beschikking van het Kankerinstituut. De Minister zal daarom alsnog gaarne het advies der Afdeeling over dit denkbeeld vernemen, alsmede over de hoeveelheid, die ter uitvoering daarvan zal moeten worden aangeschaft.

Door den Voorzitter was deze missive bereids gesteld in handen van de Heeren C. A. PEKELHARING, W. EINTHOVEN en P. ZEEMAN, met verzoek om prae-advies. In de buitengewone vergadering, te houden na afloop dezer gewone vergadering, zal dit prae-advies worden uitgebracht en behandeld en in overeenstemming daarmede het antwoord aan den Minister worden vastgesteld.

2°. Eene circulaire van den Voorzitter van den „*Circolo matematico di Palermo*" met de uitnoodiging aan onze Akademie om zich

te doen vertegenwoordigen bij de herdenking van het 30-jarig bestaan van dit genootschap op 14 April a. s., bij welke gelegenheid een gouden medaille zal worden aangeboden aan den stichter, den Heer G. B. Guccia.

Daar de Akademie waarschijnlijk niet in de gelegenheid zal zijn aan die uitnoodiging gevolg te geven, zal overwogen worden of namens haar een schriftelijke gelukwensch gezonden moet worden.

3°. Een schrijven van den Heer Arthur Mac Donald te Washington, dd. 16 Febr. j.l., waarin hij de aandacht vestigt op een door hem aan onzen Minister van Justitie gezonden brief, welke in afschrift is bijgesloten met een exemplaar zijner brochure: „*Study of man in connection with establishing laboratories to investigate criminal, pauper and defective classes.*" Voorts verzoekt hij onze Akademie haar steun te verleenen aan zijn pogen en zou hij gaarne zien dat de leden der Akademie hun persoonlijken invloed trachten aan te wenden om zijn arbeid ook in ons land vruchtbaar te maken.

4°. Eene kennisgeving namens de "Königlich preussische Akademie der Wissenschaften" te Berlijn, dat door haar is overgenomen de door de Algemeene Vergadering te St. Petersburg in 1913 haar opgedragen leiding van de internationale Associatie der Akademiën voor het tijdvak 1914—1916 en het verzoek om opgave van de namen der gedelegeerden onzer Akademie voor dit tijdvak, daar hun vroeger mandaat, volgens § 9, N°. 9 der Statuten van de Associatie, met het verwisselen der leiding, op 31 December 1913 vervallen is.

Van deze kennisgeving wordt nota genomen en aan het verzoek zal zoo spoedig mogelijk voldaan worden.

5°. Het Jaarverslag van het Zoologisch Insulinde-fonds over 1913, door de Commissie van Uitvoering van dit fonds uitgebracht aan de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Akademie, volgens het bepaalde bij de akte van stichting.

Dit jaarverslag zal worden opgenomen in het verslag dezer vergadering.

6°. Eene uitnoodiging namens de „Royal Society of Edinburgh" aan onze Akademie om een afgevaardigde te zenden bij de herdenking van het feit, dat 300 jaren geleden werd uitgegeven John Napier's *Logarithmorum Canonis Mirifidi Descriptio*, ter gelegenheid waarvan op den 24sten Juli a.s. en volgende dagen te Edinburgh een Congres zal gehouden worden. Tevens wordt onze Akademie uitgenoodigd toe te treden als „*Founder member*" tegen een minimumbijdrage van £ 2, waarvoor dan later verstrekt zal worden een exemplaar van het uit te geven „memorial volume".

Voor kennisgeving aangenomen. Nader zal overwogen worden welk antwoord op deze uitnoodiging dient gegeven te worden.

7°. Een bericht van overlijden op 27 Februari j.l. te Haarlem van het gewoon lid der Akademie, Dr. P. P. C. Hoek.

De Voorzitter wijdt een kort woord van hulde aan de nagedachtenis van den overledene en hoopt hierop in een volgende vergadering terug te komen.

Het bericht is bereids met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Dierkunde. — Namens den Heer Max Weber legt de Secretaris het volgende verslag over:

Gevolg gevende aan de bepaling van artikel 8 van de Statuten van het „Zoölogisch Insulinde Fonds", hebben wij de eer verslag uit te brengen over de werkzaamheden der Commissie van uitvoering van genoemd fonds gedurende het jaar 1913.

Op 16 Juni 1913 ontving onze Commissie een schrijven van den Voorzitter der Nederlandsche Entomologische Vereeniging, waarin deze namens die Vereeniging, geldelijken steun vroeg om haar tegemoet te komen in de buitengewone onkosten veroorzaakt door de uitgave van een supplement-deel van het tijdschrift, dat door genoemde Vereeniging uitgegeven wordt. Dat supplement-deel werd noodzakelijk door den sterken toevloed van artikelen, die in het tijdschrift opname zochten.

Deze sterke toevloed, die getuigt van den bloei der entomologische wetenschap, maar aan den anderen kant uitgaven eischt boven de financieele krachten der Entomologische Vereeniging, werd voornamelijk veroorzaakt door artikelen over tropische vormen, zooals blijkt uit het feit, dat van de 29 artikelen in het 55e deel (1912) van het Entomologisch Tijdschrift 17 betrekking hebben op onderwerpen den Indischen Archipel betreffende.

In artikel 2 wordt als doel van het „Zoölogisch Insulinde Fonds" sub „e" genoemd: het verleenen van geldelijken steun voor de publicatie van zoölogische werken omtrent de fauna in engeren of wijderen zin van den Indischen Archipel.

Hierin vond onze Commissie aanleiding tot Uw Bestuur het verzoek te richten om uit de renten van het „Zoölogisch Insulinde Fonds" een subsidie van *f* 350 voor bovengenoemd doel aan de Nederlandsche Entomologische Vereeniging te verleenen.

Bij schrijven No 37 van 28 Juni 1913 heeft Uw Bestuur goed gevonden dat subsidie toe te staan, welk besluit wij der Nederlandsche Entomologische Vereeniging hebben medegedeeld.

Verdere werkzaamheden zijn door ons niet verricht.

De Commissie van uitvoering voor het „Zoölogisch Insulinde Fonds":

Max Weber, *Voorzitter.*
C. Ph. Sluiter, *Secretaris.*

Geologie. — Bij afwezigheid van den Heer H. E. DE BRUYN, die door ziekte verhinderd is, brengt de Heer K. MARTIN het Jaarverslag uit der Geologische Commissie over 1913.

In den loop van het jaar hadden geen wijzigingen in de samenstelling onzer Commissie plaats.

Ook dit jaar werden geen mededeelingen van gedane grondboringen of terreininsnijdingen ontvangen.

De Heer DR. A. E. VAN GIFFEN deelde ons mede dat hij in October het resultaat van zijn onderzoekingen bij de terpen te Purmerend hoopte in te zenden.

De Heer DR. W. C. KLEIN heeft door zijn voornemen eerstdaags naar Indië te vertrekken nog niet het door hem voorgenomen onderzoek van boormonsters kunnen volvoeren.

Tot ons leedwezen hebben wij ten gevolge van de zeer langdurige ziekte van onzen Secretaris nog geen gevolg kunnen geven aan het indienen van een voorstel betreffende een geologische kaart van Nederland.

In den loop van het jaar is ingekomen, per abuis nog aan onzen vroegeren thans overleden Secretaris geadresseerd, een schrijven van de „Direction de la Carte Géologique de l'Europe" te Berlijn, houdende mededeeling dat tot een tweede uitgave van de Geologische kaart van Europa, schaal 1 à 1.500.000 en gelijktijdige uitgave van een Geologische kaart van de aarde, schaal 1 à 5.000.000 op het Internationaal Congres te Stokholm is besloten. Deze beide kaarten behooren zonder twijfel tot de allerbelangrijkste geologisch-kartographische werken, welke ooit zijn samengesteld. De samenstelling is alleen mogelijk geworden door samenwerking van nagenoeg alle beschaafde landen der wereld. Zij zullen voor ieder, die zich met de studie der geologie bezig houdt, onontbeerlijk zijn.

De uitgave zal slechts mogelijk zijn met ondersteuning van de verschillende regeeringen en daarom wordt verzocht de medewerking van onze Regeering te helpen bevorderen, en wel doordat onze Regeering zoude inteekenen voor 17 exemplaren voor Nederland en 17 exemplaren voor onze Koloniën.

Wij voegen hierbij het ons geworden schrijven (waarvan de behandeling in onze commissie door de ziekte van den Secretaris zeer is vertraagd) in originali met bijbehoorende kaarten. De kosten, zooals daaruit blijkt, zijn voor de kaart van Europa gedurende 10 jaar 10 mark per jaar per exemplaar, voor de kaart van de aarde 25 mark per jaar gedurende 8 jaar per exemplaar. Gevraagd wordt om voor 17 exemplaren voor Nederland en voor 17 voor de Koloniën

te willen inteekenen. De kosten voor de inteekening op de kaart van Europa zouden dus gedurende 10 jaren 170 mark bedragen, voor de kaart der aarde gedurende 8 jaren 425 mark.

Naar aanleiding van dat schrijven hebben wij de eer aan de Afdeeling voor te stellen zich te wenden tot den Minister van Binnenlandsche Zaken met het voorstel voor Nederland voor een zeventiental exemplaren van elke kaart deel te nemen en met verzoek van doorzending aan den Minister van Koloniën, met het doel voor onze Koloniën ook voor een zeventiental exemplaren van beide kaarten deel te nemen. Die exemplaren kunnen dan bestemd worden tot distributie bij de bibliotheken en inrichtingen van Hooger Onderwijs.

De vroeger aan onze commissie toegestane gelden zijn nog voldoende, zoodat het niet noodig is gelden aan te vragen.

De Geologische Commissie

C. Lely, *Voorzitter.*
H. E. de Bruyn, *Secretaris.*

De vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie van dit verslag, waarvan een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling zal gezonden worden aan den Minister van Waterstaat.

Plantkunde. — De Heer J. W. Moll doet eene mededeeling namens Mej. Tine Tammes over: *„De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van* Mendel."

(Medegedeeld in de vergadering van 31 Januari 1914).

Bij de bastaardeeringsonderzoekingen der laatste jaren zijn verscheiden gevallen waargenomen, waarbij de in de tweede generatie optredende getalsverhouding der verschillende vormen niet overeenkomt met die, welke volgens de wet van Mendel te verwachten is. Daaronder zijn er zeer vele, waarbij men geen reden heeft om aan te nemen, dat deze wet niet zou doorgaan en in het grootste aantal dezer gevallen heeft men dan ook kunnen aantoonen, welke de oorzaken van de afwijking zijn. Het is gebleken dat deze oorzaken van tweeërlei aard kunnen wezen. In de eerste plaats kan men te maken hebben met afwijkingen, die slechts het gevolg zijn van

fouten of verkeerde onderstellingen door den waarnemer gemaakt. In de tweede plaats doen zich gevallen voor, waarin de oorzaken der afwijkingen in de plant zelf gelegen zijn. Tot de eerste behooren in hoofdzaak de volgende.

1. Het kan voorkomen, dat de afwijking het gevolg is van een te gering aantal waarnemingen.

2. De onderzoeker heeft zich een verkeerde voorstelling gemaakt van het verschil in het aantal faktoren der P-vormen, zoodat de door hem verwachte getalsverhouding onjuist is.

3. Men heeft te doen met kenmerken, die bij de verschillende individuen niet op hetzelfde tijdstip zijn waar te nemen. Worden in zoodanig geval de waarnemingen over een te kort tijdsverloop uitgestrekt, dan verkrijgt men verkeerde uitkomsten.

4. De waarnemer heeft tengevolge van een sterke fluctueerende variabiliteit der kenmerken de verschillende genotypen niet scherp genoeg kunnen onderscheiden.

De bekende gevallen, waarin de oorzaak der afwijking in de plant zelf gelegen is, zijn de volgende.

1. Er worden minder gameten van een bepaalde soort gevormd dan er behoorden te ontstaan. De afwijking treedt dus reeds bij de vorming der geslachtsprodukten op.

2. De vereeniging van sommige gametensoorten komt moeilijker tot stand dan die van andere; de afwijking schuilt dan in de bevruchting.

3. Bepaalde gametencombinaties zijn minder levensvatbaar dan andere, zoodat er jonge individuen afsterven, voor dat het kenmerk kan worden waargenomen.

4. De verschillende genen kunnen onderling gekoppeld zijn of elkaar afstooten.

Van verschillende der hier opgenoemde verschijnselen zijn gevallen bekend. Baur [1]) en vooral Plate [2]) geven in hunne leerboeken hiervan een overzicht.

Het geval, dat ik hier wensch mede te deelen, behoort tot de tweede groep, waarbij de oorzaak van de afwijking in de plant zelf is gelegen. Welke deze oorzaak is, zal uit het volgende blijken.

Het verschijnsel deed zich voor bij de kruising tusschen een witten een blauwbloeiende variëteit van *Linum usitatissimum* en had betrekking op de kleur van de bloem. De blauwbloeiende vorm was

---

[1]) E. Baur, Vererbungslehre, 1911, p. 116.

[2]) L. Plate, Vererbungslehre, 1913, p. 194.

een uit Egypte afkomstige variëteit, reeds vroeger door mij beschreven [1]) en Egyptisch vlas genoemd. Het zaad van de variëteit met witte bloemen werd van de firma VILMORIN—ANDRIEUX te Parijs verkregen. Voor de onderzoekingen werden van beide variëteiten „reine Linien" gebruikt en in 1908 en 1911 de reziproke kruisingen uitgevoerd. Het aantal kruisingen bedroeg in het geheel 20, de eerste generatie bestond uit 30 planten, die alle blauwe bloemen hadden. In verschillende jaren zijn meerdere kulturen van de 2de, 3de en 4de generatie gekweekt. De volgende tabel geeft een overzicht van de waarnemingen voor de beide reziproke kruisingen tegelijk, daar deze met elkaar overeenstemmen. De tweede generatie werd door omstandigheden niet voor 't eerst in 1910, maar in 1911 gekweekt.

In de tweede en derde vertikale rij vindt men het aantal wit- en

	Wit	Blauw	Verhouding per 4 indiv.	Afwijking
F_2 1911	134	482	0.871 : 3.129	∓ 0.129
„ 1912	146	481	0.931 : 3.069	∓ 0.069
„ 1913	18	87	0.686 : 3.314	∓ 0.314
„ „	69	291	0.767 : 3.233	∓ 0.233
„ „	9	39	0.750 : 3.250	∓ 0.250
„ „	14	44	0.966 : 3.034	∓ 0.034
„ „	34	130	0.829 : 3.171	∓ 0.171
F_3 1912	113	493	0.745 : 3.255	∓ 0.255
„ 1913	91	311	0.905 : 3.095	∓ 0.095
F_4 1913	172	748	0.748 : 3.252	∓ 0.252
Totaal	800	3106	0.819 : 3.181	∓ 0.181

[1]) Der Flachsstengel, eine statistisch anatomische Monographie. Verh. v. d. Holl. Maatsch. d. Wetensch. Haarlem, Verz. 3, Deel VI, Stuk 4, 1907, p. 22.

Das Verhalten fluktuierend variierender Merkmale bei der Bastardierung. Rec d. Trav. bot. Néerl. Vol. 8, 1911, p. 206.

het aantal blauwbloeiende planten in elke kultuur aangegeven. Men ziet hieruit, dat de verhouding van deze beide min of meer van de verhouding 1 : 3 afwijkt. Om de grootte van de afwijking duidelijk te maken is voor elke kultuur de verhouding per vier individuen berekend. De verkregen getallen zijn in de vierde rij aangegeven en in de daarop volgende de afwijkingen van deze met de theoretische verhouding 1 : 3.

In de tweede plaats toont de tabel aan, dat in alle gevallen de afwijking in dezelfde richting is. Steeds is het aantal witbloeiende planten geringer dan verwacht mag worden, of zooals men het ook kan opvatten, het aantal blauwbloeiende grooter. Daar hier echter het eerste het geval is, zooals later zal blijken, zal ik in 't vervolg de afwijking als een tekort aan witbloeiende planten aanduiden. Verder blijkt uit de tabel dat de afwijkingen, één enkele kleinere kultuur uitgezonderd, aanzienlijk zijn. Voor het totale aantal waarnemingen van 800 witten en 3106 blauwen bedraagt de voor deze getallen berekende afwijking $\mp$ 0.181. Voor dit aantal is de middelbare fout 0.027; de afwijking is dus ongeveer 6.5 maal grooter. Dit bewijst, dat de afwijking van de getalsverhouding niet aan toeval kan worden toegeschreven, maar dat er een bepaalde oorzaak aan ten grondslag moet liggen. Het is nu de vraag wat hier de oorzaak is. Van de vier bovengenoemde oorzaken, die het gevolg zijn van fouten of verkeerde onderstellingen, komen drie hier niet in aanmerking. Ten eerste is het aantal waarnemingen zeer groot, ten tweede is van alle planten het bloeien waargenomen en ten derde speelt de fluctueerende variabiliteit hier geen rol. Er blijft dus alleen over een onjuiste voorstelling van het aantal faktoren, waarin de beide *P*-vormen verschillen. Het is namelijk mogelijk, dat de te verwachten getalsverhouding niet 1 : 3 is, dat we dus niet te doen hebben met een monohybride kruising, of met een polyhybride, die zich als een monohybride voordoet, maar dat er meerdere faktoren voorkomen, die de blauwe kleur der bloem veroorzaken. Het aantal gameten, waarin faktoren voor blauw geheel ontbreken, zal dan in verhouding geringer zijn en in de tweede generatie ontstaan in verhouding minder witbloeiende planten dan bij monohybride kruising. Voor 't geval, dat het aantal faktoren voor blauw twee bedraagt, die ieder voor zich de kleur teweegbrengen, wordt de verhouding der witten en blauwen in F_2 1 tot 15, terwijl bij drie faktoren voor blauw de verhouding reeds 1 tot 63 wordt. Deze verhoudingen verschillen zooveel van de waargenomene, dat de oorzaak een andere moet zijn. Ook wanneer men aanneemt, dat de blauwe kleur veroorzaakt wordt door nog meer faktoren, die afzonderlijk of in bepaalde groepen vereenigd haar

teweeg kunnen brengen, krijgt men verhoudingen, die in 't geheel niet met de gevonden overeenstemmen. Men zou wel door het aannemen van een zeer groot aantal faktoren, die slechts op een bepaalde wijze gecombineerd blauw geven, tot een verhouding kunnen komen, die voldoende met de gegeven overeenstemt. Een zoodanige veronderstelling zou alleen dan eenige reden van bestaan hebben, wanneer het verschijnsel langs anderen weg in 't geheel niet verklaard kon worden, Het is mij echter gebleken, dat we hier niet te doen hebben met ingewikkelde faktorenverhoudingen, maar dat er twee andere oorzaken zijn, die tezamen het tekort aan witbloeiende planten teweegbrengen.

De eerste heeft betrekking op de kiemkracht van het zaad.

Het was mij herhaaldelijk opgevallen, dat het zaad van witbloeiende variëteiten een geringere kiemkracht heeft dan dat van blauwbloeiende, d. w. z. van de eerste ontkiemt in verhouding een geringer aantal zaden. Ook tusschen de twee vormen, die ik kruiste, bestond dit verschil. Het zaad van het Egyptische blauwe vlas, dat ik voor mijn kulturen bezigde, bezat een zeer goede kiemkracht; bijna al het zaad kwam op, zooals uit de volgende getallen blijkt. Van 706 zaden kiemden en ontwikkelden zich tot planten 701, er ontbrak dus slechts 0,71 %. Het witbloeiende vlas daarentegen kiemde slecht en meerdere kiemplanten stierven zeer jong af. 682 zaden gaven 601 planten, dat is een verlies van 11.9 %. Nu worden door de F_1-planten en de heterozygote planten der volgende generaties zoowel zaden die witbloeiende, als zaden die blauwbloeiende planten zullen geven, gevormd. Ontkiemt van dit zaad een hooger percentage niet dan van het blauwe vlas dan mag men wel aannemen, dat dit verlies bijna geheel ontstaat door 't niet ontkiemen van zaden voor witbloeiende planten. Ik heb niet voor alle in de tabel opgegeven kulturen van tezamen 3906 planten de verhouding tusschen het aantal uitgezaaide zaden en het aantal daaruit verkregen planten nagegaan, maar ongeveer voor de helft. Hierbij werd gevonden, dat 1916 zaden 1858 planten gaven. Er waren dus op de 1858 verkregen planten 58 verloren gegaan. Dat zal voor de 3906 planten van alle kulturen tezamen berekend 122 bedragen. Daar van de 3906 planten 3106 blauw bloeiden en zooals we zagen bij de blauwe P-vorm op 701 verkregen planten 5 zaden niet ontkiemden, kunnen we aannemen, dat er van de 122 niet ontkiemde zaden, 22 geweest zijn, die blauwbloeiende planten zouden geven en bijgevolg 100 voor witbloeiende. Hierbij is aangenomen, dat de heterozygoten zich als de homozygote blauwen gedragen. Ik kom later op dit punt terug.

Thans wil ik nagaan of het gevonden aantal van 100 toereikend is om het geheele tekort aan witbloeiende planten te verklaren. Er zijn waargenomen 3106 blauwbloeiende planten, hierbij behoorden 22 zaden, die niet opkwamen. We mogen dus aannemen, dat er onder de zaden, die uitgezaaid werden, 3128 met den aanleg voor blauwe bloemkleur waren. Theoretisch behoorden hierbij $^1/_3$ van dit aantal, dat is $1042^2/_3$ of rond 1043 zaden voor witbloeiende planten te zijn. Er zijn echter slechts 800 waargenomen. Het tekort bedraagt dus 243. Nu zagen we, dat door de geringere kiemkracht van het zaad 100 witbloeiende planten ontbreken zullen. Dit is echter veel minder dan het waargenomen tekort, zooveel minder, dat de afwijkende getalsverhouding niet alleen hierdoor kan worden verklaard; er moet nog een andere oorzaak aanwezig zijn, die in dezelfde richting werkt,

Het gelukte mij inderdaad deze tweede oorzaak van het tekort aan witbloeiende planten aan te toonen. Zij staat in verband met het gemiddeld aantal zaden, dat in de vrucht van het vlas wordt gevormd. Als maximum kan de vlasvrucht tien zaden bevatten. Het gemiddelde aantal is echter vrij wat geringer, en bij de witte variëteiten is dit, zooals ik meermalen waarnam, over 't algemeen nog geringer dan bij de blauwe.

Wanneer nu in de vruchten der heterozygoten, die tegelijk zaden voor wit- en voor blauwbloeiende planten bevatten, het gemiddeld aantal der zaden geringer is dan bij de blauwe *P*-vorm, dan ligt het voor de hand aan te nemen, dat dit veroorzaakt wordt, doordat in verhouding minder zaden voor witbloeiende planten zijn gevormd. Uitgezaaid zal dit zaad dan een nakomelingschap geven met een tekort aan witbloeiende planten.

Het onderzoek was echter in dit geval niet zoo eenvoudig. In tegenstelling met het gezegde bleken bij de gekruiste variëteiten de vruchten van het witte vlas gemiddeld zelfs een grooter aantal zaden te bevatten dan die van het blauwe Egyptische vlas. In 330 vruchten van het witte vlas bedroeg het aantal zaden 2412, dat is gemiddeld 7.31, terwijl in 219 vruchten van het Egyptische vlas 824 zaden dat is gemiddeld 3.76 voorkwamen. In de witte variëteit is het gemiddelde aantal zaden dus bijna tweemaal zoo groot als in de blauwe.

Nu is echter het Egyptische zaad veel grooter dan dat van het witte vlas en vergelijkingen van verschillende variëteiten hadden mij reeds vroeger tot de overtuiging gebracht, dat het gemiddeld aantal zaden nauw samenhangt met de grootte van het zaad en wel in dien zin, dat bij variëteiten met groote zaden het gemiddelde aantal

over 't algemeen geringer is dan bij die met klein zaad. Het is dus mogelijk, dat er in het witte vlas wel een neiging aanwezig is om een geringer aantal zaden dan het gemiddelde van het Egyptische te vormen, maar dat hiervan niets merkbaar is, omdat met het verschil in grootte van het zaad der beide variëteiten een veel sterker verschil in aantal in tegengestelden zin gepaard gaat. Om dit uit te maken is het dus noodig den invloed van de grootte te elimineeren. Dit nu is in het onderhavige geval inderdaad mogelijk. Mijn vroegere onderzoekingen [1]) hebben geleerd, dat het verschil in grootte tusschen het zaad van het Egyptische vlas en dat van *Linum angustifolium* door meerdere faktoren wordt veroorzaakt. Tengevolge hiervan ontstaan in de tweede generatie vormen verschillend in grootte van het zaad, liggende tusschen die van de beide *P*-vormen. Het grootste aantal planten van F_2 vertoont echter een gemiddeld type. Hetzelfde geldt voor de kruising tusschen het Egyptische en het witbloeiende vlas. Ook hier vertoont F_2, wat de grootte van het zaad betreft, een onafgebroken reeks van vormen, waarin de gemiddelden het sterkst vertegenwoordigd zijn. Het viel nu niet moeilijk in F_2 en F_3 een zeker aantal planten te vinden, die in de grootte van het zaad met elkaar overeenstemden. Onder deze bevonden zich blauwbloeiende, die zooals uit het onderzoek der nakomelingschap bleek, homozygotisch voor de kleur der bloem waren en hiervoor dus gelijk waren aan de blauwe *P*-vorm. Eveneens waren er witbloeiende planten bij. Deze zijn altijd homozygotisch en behoefden dus niet verder gekweekt te worden. Daar nu bij deze vormen de grootte van het zaad hetzelfde was, konden ze onafhankelijk daarvan voor het gemiddeld aantal zaden vergeleken worden.

Het onderzoek dezer planten gaf het volgende. Van 94 homozygote blauwbloeiende planten van F_2 en F_3 werden 1100 vruchten onderzocht. Deze gaven 6468 zaden, dat is gemiddeld 5.88. 71 witbloeiende F_1 en F_3 planten gaven in 800 vruchten 4112 zaden, dat is gemiddeld 5.14. Beide gemiddelde waarden staan tusschen die der *P*-vormen in, in verband met de grootte van het zaad, die eveneens intermediair is. Maar bovendien blijkt, dat de witbloeiende planten nu inderdaad een geringer gemiddeld aantal zaden in de vruchten hebben dan de blauwbloeiende en wel 12.6 % van het gemiddeld aantal van de blauwe geringer. Dit verschil kan, het groote aantal der waarnemingen in aanmerking genomen, niet aan toeval worden toegeschreven.

Hiermee is een tweede oorzaak van de afwijkende getalsverhou-

[1]) Das Verhalten fluktuierend variierender Merkmale bei der Bastardierung. Rec. d. Trav. bot. Néerl. Vol. 8, 1911, p. 212.

ding aangetoond. Het is nu de vraag, hoe groot het tekort aan witbloeiende planten is, dat hierdoor kan worden verklaard.

Zooals boven werd meegedeeld waren voor de gezamenlijke kulturen theoretisch te verwachten 1043 witbloeiende planten. Het verschil in gemiddeld aantal gevormde zaden tusschen de witte en de blauwe variëteit bedroeg 12,6 % d.w.z. dat op elke 100 zaden voor witbloeiende planten 12.6 zullen ontbreken. Voor 1043 zaden zal dat $10.43 \times 12.6 = 131$ bedragen, waardoor een overeenkomstig tekort aan witbloeiende planten zal ontstaan.

Door de beide oorzaken tezamen kan dus een tekort van $100 + 131 = 231$ witbloeiende planten verklaard worden. In werkelijkheid bedroeg het tekort 243 planten. Het verschil tusschen deze twee waarden is onbeteekenend. Men mag het daarom als bewezen beschouwen, dat de geringere kiemkracht en het geringer aantal zaden per vrucht van de witbloeiende variëteit de oorzaken van de afwijkende getalsverhouding zijn. Ofschoon het tekort nog niet geheel door beide oorzaken wordt gedekt, geloof ik toch niet, dat het noodig is nog een derde voor het wegblijven van de witbloeiende planten aan te nemen.

In het voorgaande is bij alle berekeningen aangenomen, dat de heterozygote blauwen zich als de homozygote gedragen. Ik werd hiertoe geleid door het onderzoek van de nakomelingschap der blauwbloeiende F_2-individuen. In normale gevallen moeten $^1/_3$ van de blauwbloeiende F_2-planten homozygote en $^2/_3$ heterozygote zijn. Wanneer echter het heterozygote zijn van invloed was, dan zou dat merkbaar zijn in het aantal der zaden en in hunne kiemkracht. Door de hybride planten zou dan in verhouding tot de zaden die homozygote blauw voor de bloemkleur zijn een geringer aantal heterozygoten worden gevormd en dit zaad zou bovendien een geringer kiemkracht hebben. Het gevolg zou zijn, dat in de volgende generatie te weinig heterozygote blauwbloeiende planten voorkwamen, hetgeen uit het onderzoek der nakomelingschap zou blijken.

Dit onderzoek nu toonde aan, dat van 43 F_2-planten 13 homozygote en 30 heterozygote waren. In plaats van een tekort aan heterozygoten is hun aantal zelfs grooter dan het theoretische. Ofschoon de getallen klein zijn, meende ik toch hieruit te mogen besluiten, dat de heterozygote blauwen zich als de homozygoten gedragen.

Behalve bij de besproken kruising tusschen het blauwe Egyptische vlas en het witte vlas nam ik ook een dergelijke afwijkende getalsverhouding waar bij eenige andere kruisingen tusschen wit- en blauwbloeiende variëteiten. Bij de kruising tusschen het boven genoemde witte vlas van Vilmorin en het gewone in Holland ver-

bouwde blauwe vlas werden in F_2 verkregen 318 witbloeiende en 1312 blauwbloeiende planten, dat is in de verhouding van 0.78 : 3.22. De hier waargenomen afwijking $\mp$ 0.22 is nog iets grooter dan die, welke bij de vorige kruising werd gevonden. Ook hier moet de afwijking een tekort aan witbloeiende planten zijn, dat door beide boven vermelde oorzaken wordt teweeggebracht. Dit bleek uit het volgende. In 211 vruchten van het gewone blauwe vlas bedroeg het aantal zaden 1851; dat is gemiddeld 8.78; terwijl dit gemiddelde voor het witte vlas, zooals we zagen, 7.31 bedroeg. Het blauwe vlas heeft dus gemiddeld een hooger aantal zaden in de vrucht. Deze twee waarden zijn onmiddellijk vergelijkbaar daar de grootte van het zaad ongeveer dezelfde is. In verband hiermee staat het gemiddelde aantal zaden in de vruchten van F_1 tusschen beide waarden in en bedraagt 8.38. In deze vruchten is dus in verhouding het zaad voor witbloeiende planten in iets geringer aantal gevormd dan dat voor blauwbloeiende.

Ook de kiemkracht vertoont het verschil, dat een tekort aan witbloeiende planten kan verklaren, daar het gewone blauwe vlas dat voor mijn proeven werd gebruikt, zeer goed kiemt. Evenals bij het Egyptische blauwe vlas blijft minder dan 1 % achterwege, terwijl het witte vlas, zooals gezegd, een verlies van 11,9 % gaf.

Behalve het van Vilmorin afkomstige witte vlas werd ook nog een andere witte variëteit met de beide genoemde blauwe vormen gekruist. Deze werd als „reine Linie" gekweekt uit een in de provincie Friesland verbouwden witbloeienden vorm.

Bij de kruising tusschen dit witte en het Egyptische blauwe vlas werden in F_2 verkregen 60 witbloeiende en 214 blauwbloeiende planten, dat is in verhouding van 0.876 : 3.124 met een afwijking van $\mp$ 0.124.

De kruising tusschen het laatstgenoemde witte vlas en het gewone blauwe gaf in F_2 30 wit- en 104 blauwbloeiende individuen, een verhouding van 0.895 : 3.105 met een afwijking van $\mp$ 0.105.

In beide gevallen deed zich een tekort aan witbloeiende planten in F_2 voor. Ofschoon het aantal waarnemingen niet groot is, meen ik toch te mogen besluiten, dat men hier met hetzelfde verschijnsel te doen heeft, daar in vergelijking met de blauwbloeiende variëteiten ook deze witte vorm een geringer gemiddeld aantal zaden en geringer kiemkracht bezit. De verschillen zijn echter niet zoo groot als bij het van Vilmorin afkomstige witte vlas.

Het is nu de vraag waardoor het ontstaan van een geringer aantal zaden en de geringere kiemkracht van dat zaad bij de witbloeiende variëteiten wordt veroorzaakt. Wat het aantal zaden betreft, is het

mogelijk, dat de oorzaak gelegen is in het aantal gameten, dat wordt gevormd. Normaal zouden in F_1 evenveel gameten ontstaan, die den faktor voor blauw missen als die welke dezen faktor bezitten. Worden er echter minder gameten, die den faktor voor blauw missen, gevormd, dan zullen na de bevruchting niet alleen een relatief geringer aantal homozygote witten, maar eveneens minder heterozygoten aanwezig zijn en F_2 zal behalve een tekort aan witten ook een tekort aan heterozygote blauwen moeten hebben.

Zooals ik aantoonde, is dit niet het geval, er is geen tekort aan heterozygoten. De oorzaak ligt dus niet in een verschillend aantal der beide soorten van gameten en kan slechts gezocht worden in verschijnselen bij of na de bevruchting. Het kan zijn, dat de vereeniging van twee gameten, die beide den faktor voor blauw missen, moeilijker tot stand komt, zoodat in sommige gevallen geen bevruchting plaats vindt. Of ook is het mogelijk, dat de twee gameten zich wel vereenigen en er een zygote ontstaat, maar dat het embryo reeds in de eerste stadia afsterft. In beide gevallen zal zaad voor witbloeiende planten ontbreken. Iets dergelijks werd door CORRENS [1]) waargenomen bij de kruising van een zwarte suikermais, *Zea Mais* var. *coeruleodulcis* KCKE. en een witte gewone mais „Popcorn", *Zea Mais* var. *leucoceras* ALEF. Hierbij deed zich een tekort aan suikerhoudende korrels voor. CORRENS toonde door terugkruising van den F_1-bastaard met den suikerhoudenden P-vorm aan, dat het vormen van een ongelijk aantal der verschillende gameten niet de oorzaak van het verschijnsel was. Hij komt daarom tot het besluit, dat het tekort ontstaat, doordat de gametencombinatie van suikerhoudend met suikerhoudend minder gemakkelijk tot stand komt.

Bij de kruising van de vlasvariëteiten wordt bovendien een tekort veroorzaakt, doordat het zaad van den witten vorm minder kiemkrachtig is. Het ontkiemt in 't geheel niet, 't embryo is dan in het zaad reeds afgestorven, of de kiemplanten sterven vroeg af. Dit laatste komt overeen met het geval dat BAUR [2]) waarnam bij de voortplanting van de aurea-variëteit van *Antirrhinum majus*. Uit deze vorm, die heterozygote is, ontstonden groene en aurea-planten in verhouding van 1 : 2, daar de tevens gevormde gele individuen als zeer jonge kiemplanten afstierven.

Uit de geringere kiemkracht van het zaad der witte vlasvariëteiten

[1]) C. CORRENS, Scheinbare Ausnahmen von der MENDEL'schen Spaltungsregel für Bastarde. Ber. d. d. bot. Ges. Bd. XX, 1902, p. 159.

[2]) E. BAUR, Untersuchungen über die Erblichkeitsverhältnisse einer nur in Bastardform lebensfähigen Sippe von *Antirrhinum majus*. Ber. d. d bot. Ges. Bd. 25, 1907, p. 442.

blijkt, dat de gametencombinatie van wit met wit minder levenskrachtig is. Dit wijst er op, dat zeer waarschijnlijk ook het geringer aantal zaden geheel of ten deele hieraan is toe te schrijven. Of ook zaad ontbreekt doordat de bevruchting in 't geheel niet tot stand komt, heb ik niet kunnen nagaan. In 't algemeen kan echter gezegd worden, dat de twee verschijnselen, het geringer aantal zaden en de geringere kiemkracht, die in het voorgaande steeds gescheiden werden gehouden, slechts het gevolg zijn van één enkele oorzaak, namelijk de geringere levensvatbaarheid van de gametencombinatie wit met wit. Slechts doordat het afsterven van een zeker aantal individuen tengevolge van deze oorzaak op verschillende stadia van de ontwikkeling kan plaats vinden, ontstaan twee voor de waarneming verschillende verschijnselen.

Ten slotte wil ik nog een enkel woord toevoegen over iets, dat uit de meegedeelde feiten volgt. Het blijkt namelijk, dat het aantal der zaden en hunne kiemkracht, dus de levensvatbaarheid van de gametencombinatie, samenhangt met de kleur van de bloem, die de planten uit dat zaad voortgekomen, vertoonen, dat is met de al of niet aanwezigheid van een faktor voor die kleur. Het al of niet aanwezig zijn van dezen faktor staat zelfs in nauwer verband met het aantal der zaden en de kiemkracht daarvan dan de aard van de moederplant, die de zaden voortbrengt. Want in F_1 worden door dezelfde plant, zelfs in dezelfde vrucht zaden met en zaden zonder den kleurfaktor gevormd en toch is het aantal en de kiemkracht van deze laatste geringer. We zien dus dat het verschil tusschen de witte en blauwe variëteiten van het vlas, wat betreft het aantal der zaden en hunne kiemkracht, niet samenhangt met verschil in voedingsverhoudingen tusschen de planten, maar slechts met het al of niet voorkomen van een faktor voor de kleur der bloem in de gameten.

Resumeerend kom ik tot de volgende resultaten.

Bij de kruising van wit- en blauwbloeiende variëteiten van *Linum usitatissimum* ontstaan in de tweede en volgende generaties getalsverhoudingen der wit- en blauwbloeiende individuen, die niet overeenstemmen met die, welke volgens de splitsingswet van MENDEL te verwachten zijn.

In alle gevallen is er volgens de verhouding 1 : 3 een tekort aan witbloeiende planten.

Dit tekort ontstaat door twee oorzaken, die in dezelfde richting werken: 1. door F_1 en door de heterozygoten der volgende generaties wordt in verhouding een te gering aantal zaden gevormd, die witbloeiende planten zullen geven; 2. de kiemkracht van het zaad,

dat witbloeiende planten geeft, is geringer dan die van het zaad, waaruit blauwbloeiende planten voortkomen.

Het geringer aantal der zaden, die witbloeiende planten geven en de geringere kiemkracht van dit zaad zijn beide het gevolg van de geringere levensvatbaarheid der combinatie van twee gameten, die ieder den faktor voor de blauwe kleur der bloem missen.

De levensvatbaarheid der gametencombinatie en daarmee het gemiddelde aantal zaden per vrucht en de kiemkracht van het zaad hangen nauwer samen met de al of niet aanwezigheid van den faktor voor bloemkleur in de gameten dan met den aard van de plant, die het zaad voortbrengt.

Groningen, 9 Januari 1914. *Botanisch Laboratorium.*

Wiskunde. — De Heer KORTEWEG biedt eene mededeeling aan van den Heer H. J. E. BETH: „*De omhullende der osculeerende ellipsen, beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn*".

(Mede aangeboden door den Heer CARDINAAL).

Aangeboden in de vergadering van 31 Januari 1914.

§ 1. In mijn opstel over de kleine schommelingen van mechanismen met twee graden van vrijheid [1]) kwamen stelsels van LISSAJOUS'sche figuren ter sprake en hunne omhullenden, welke laatste de begrenzing van het bewegingsgebied vormen. In een samenvattende behandeling van een algemeener vraagstuk [2]) zijn mijne nadere onderzoekingen aangaande deze omhullenden mede opgenomen. Deze onderzoekingen strekten zich uit tot een stelsel LISSAJOUS'sche figuren, meer algemeen dan het stelsel, dat voor het beschouwde dynamische vraagstuk van belang is. Echter werden de omhullenden bijna uitsluitend van dynamische zijde beschouwd, zoodat zuiver meetkundige eigenschappen, alsmede de gedaante der krommen buiten het bewegingsgebied, onbekend bleven. Bovendien bleef ook, hetgeen van de gedaante der omhullende aan het licht kwam, in hoofdzaak beperkt tot eenvoudige gevallen, b.v. voor het geval, vroeger aangeduid door $S = 2$, tot het symmetrische geval, t. a. p. aangegeven door $p + q = 0$, $l = 0$.

In het volgende zal nu voor $S = 2$, het geval der gelijktrillingen,

[1]) Versl. Kon. Ak. van Wet. p. 634—650 en 722—738 (1910).

[2]) Phil. Mag., sixth series No. 152 (1913).

de omhullende opnieuw, en wel uit een meer meetkundig oogpunt beschouwd worden.

We zullen ons derhalve hebben bezig te houden met de omhullende (L) van het stelsel ellipsen

$$x = \sqrt{\zeta}\cos t \quad , \quad y = \sqrt{1-\zeta}\cos(t-\varphi),$$

waarin ζ en φ twee parameters zijn, in het meest algemeene geval verbonden door de betrekking:

$$\sqrt{\zeta(1-\zeta)}\cos\varphi = -\frac{1}{2}l \pm \sqrt{p\zeta^2 + q\zeta + r + \frac{1}{4}l^2}.$$

Door eliminatie van t vinden we voor de vergelijking der ellipsen:

$$(A) \qquad (1-\zeta)x^2 - 2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}\cos\varphi \cdot xy + \zeta y^2 = \zeta(1-\zeta)\sin^2\varphi.$$

Gaan we nu van deze ellipsen de wederkeerige poolkrommen bepalen ten opzichte van den cirkel:

$$(C) \qquad x^2 + y^2 = 1,$$

in welken cirkelomtrek de hoekpunten gelegen zijn van de rechthoeken, welke om de ellipsen (A) beschreven zijn en hun zijden evenwijdig met de assen hebben. De omhullende (L') van dit nieuwe stelsel ellipsen zal de wederkeerige poolkromme zijn van de gezochte omhullende (L). (Vgl. noot p. 863).

Het nieuwe stelsel ellipsen blijkt te worden gegeven door:

$$(A') \qquad \zeta x^2 + 2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}\cos\varphi \cdot xy + (1-\zeta)y^2 = 1.$$

Door eliminatie van φ tusschen deze vergelijking en de gegeven betrekking tusschen ζ en φ vinden we:

$$4\left(p\zeta^2 + q\zeta + r + \frac{1}{4}l^2\right)x^2y^2 = \{1 - \zeta x^2 + lxy - (1-\zeta)y^2\}^2.$$

Deze vergelijking bevat ζ tot niet hooger graad dan twee. De omhullende van (A') kan derhalve onmiddellijk in vergelijking worden gebracht. Na eenige herleiding wordt deze vergelijking van (L'):

$$-(4r+l^2)(y^2-x^2)^2 - 4p(1+lxy-y^2)^2 + 4p(4r+l^2)x^2y^2 =$$
$$= 4q^2x^2y^2 - 4q(1+lxy-y^2)(y^2-x^2).$$

Aangezien nu (L') blijkbaar van den vierden graad is, is *de gezochte omhullende (L) van de vierde klasse.*

Daar (L') in het algemeen, gelijk we zullen zien, geen dubbelpunten of keerpunten heeft, is hiermede tevens vastgesteld, dat (L) *is van den twaalfden graad.*

(L) heeft, evenals (L'), den oorsprong tot middelpunt.

Vermenigvuldigen we de voor (L') gevonden vergelijking met p (de gevallen $p = 0$ en $p = \infty$ zullen in § 9 afzonderlijk onderzocht worden), dan blijkt zij als volgt te kunnen worden geschreven:

t van een me

Fig. 2.

de omhullende opnieuw, en wel uit een meer meetkundig oogpunt beschouwd worden.

We zullen ons derhalve hebben bezig te houden met de omhullende (L) van het stelsel ellipsen

$$x = 1 : \zeta \cos t \qquad , \qquad y = \sqrt{1-\zeta}\cos(t-\varphi),$$

waarin ζ en φ twee parameters zijn, in het meest algemeene geval verbonden door de betrekking:

$$\sqrt{\zeta(1-\zeta)}\cos\varphi = -\frac{1}{2}l \pm \sqrt{p\zeta^2 + q\zeta + r + \frac{1}{4}l^2}.$$

Door eliminatie van t vinden we voor de vergelijking der ellipsen:

$$(A) \qquad (1-\zeta)x^2 - 2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}\cos\varphi \cdot xy + \zeta y^2 = \zeta(1-\zeta)\sin^2\varphi.$$

Gaan we nu van deze ellipsen de wederkeerige poolkrommen bepalen ten opzichte van den cirkel:

$$(C) \qquad x^2 + y^2 = 1,$$

in welken cirkelomtrek de hoekpunten gelegen zijn van de rechthoeken, welke om de ellipsen (A) beschreven zijn en hun zijden evenwijdig met de assen hebben. De omhullende (L') van dit nieuwe stelsel ellipsen zal de wederkeerige poolkromme zijn van de gezochte omhullende (L). (Vgl. noot p. 863).

Het nieuwe stelsel ellipsen blijkt te worden gegeven door:

$$(A') \qquad \zeta x^2 + 2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}\cos\varphi \cdot xy + (1-\zeta)y^2 = 1.$$

Door eliminatie van φ tusschen deze vergelijking en de gegeven betrekking tusschen ζ en φ vinden we:

$$4\left(p\zeta^2 + q\zeta + r + \frac{1}{4}l^2\right)x^2y^2 = [1 - \zeta x^2 + lxy - (1-\zeta)y^2]^2.$$

Deze vergelijking bevat ζ tot niet hoogeren graad dan twee. De omhullende van (A') kan derhalve onmiddellijk in vergelijking worden gebracht. Na eenige herleiding wordt deze vergelijking van (L'):

$$-(4r+l^2)(y^2-x^2)^2 - 4p(1+lxy-y^2)^2 + 4p(4r+l^2)x^2y^2 =$$
$$= 4q^2x^2y^2 - 4q(1+lxy-y^2)(y^2-x^2).$$

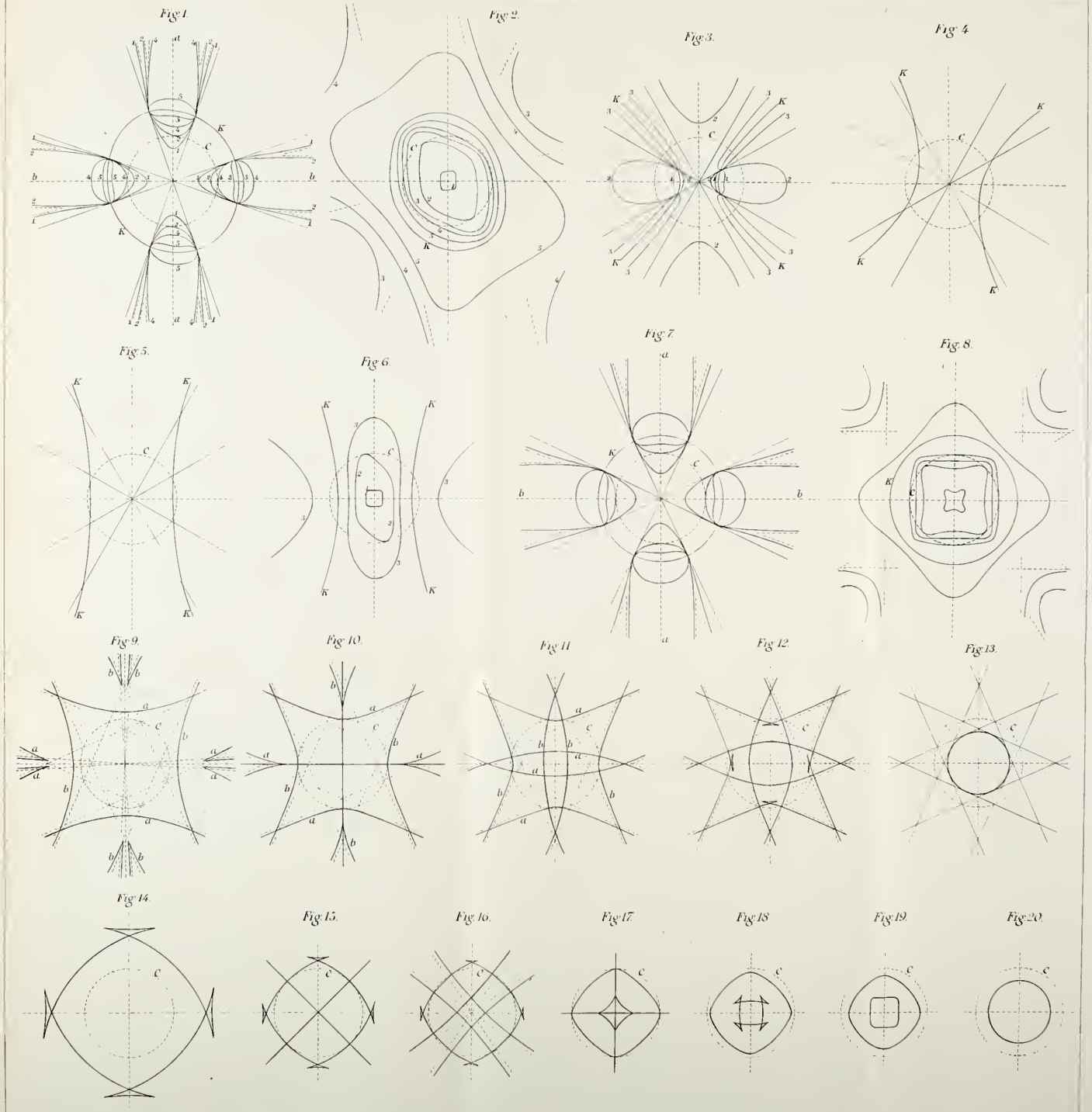
Aangezien nu (L') blijkbaar van den vierden graad is, is *de gezochte omhullende (L) van de vierde klasse.*

Daar (L') in het algemeen, gelijk we zullen zien, geen dubbelpunten of keerpunten heeft, is hiermede tevens vastgesteld, dat (L) *is van den twaalfden graad.*

(L) heeft, evenals (L'), den oorsprong tot middelpunt.

Vermenigvuldigen we de voor (L') gevonden vergelijking met p (de gevallen $p = 0$ en $p = \infty$ zullen in § 9 afzonderlijk onderzocht worden), dan blijkt zij als volgt te kunnen worden geschreven:

H. J. E. BETH. „De omhullende der osculeerende ellipsen beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn."



J. Bijtel lith. P. J. Mulder & Zn impr. Leiden.

$$(L') \qquad \{qx^2+2plxy-(2p+q)y^2+2p\}^2 = s\{x^4-2(2p+1)x^2y^2+y^4\},$$

alwaar

$$s \equiv q^2 - p\,(4r + l^2).$$

§ 2. Uit de zooeven gevonden vergelijking blijkt, dat uit den oorsprong 4 dubbelraaklijnen aan (L') kunnen worden getrokken, gegeven door:

$$x^4 - 2\,(2p + 1)\,x^2y^2 + y^4 = 0.$$

De 8 raakpunten liggen op de kegelsnede:

$$(K) \qquad qx^2 + 2plxy - (2p + q)y^2 + 2p = 0.$$

De dubbelraaklijnen zijn tegelijkertijd bestaanbaar of onbestaanbaar, al naar gelang p positief of negatief is. Zij vormen twee paar onderling loodrechte lijnen, symmetrisch gelegen ten opzichte van de assen en ten opzichte van de rechten, die de assenhoeken halveeren.

Heeft nu (K) hare assen langs de coördinatenassen of langs de halveeringsrechten, dan zal (L') en derhalve ook (L) die lijnen tot lijnen van symmetrie hebben. Het eerste heeft plaats voor $l = 0$, het tweede voor $p + q = 0$. Deze twee onderstellingen geven dus aanleiding tot dezelfde vereenvoudiging in de gedaante van (L). In het vroeger uitvoerig besproken geval dat zoowel $l = 0$ als $p + q = 0$ is, wordt (K) een cirkel met $\sqrt{2}$ tot straal.

§ 3. *Dubbelpunten van* (L). Schrijft men de in § 1 gevonden vergelijking van (L') in de gedaante

$$U^2 = MN,$$

waarin

$$U = \frac{qx^2 + 2plxy - (2p + q)y^2 + 2p}{\sqrt{s}}$$

en M en N uitdrukkingen van den tweeden graad zijn, verkregen door ontbinding van de uitdrukking $x^4 - 2(2p + 1)x^2y^2 + y^4$, dan ziet men, dat (L') in 4 punten wordt aangeraakt door iedere kegelsnede van het stelsel

$$\lambda^2 M + 2\lambda U + N = 0,$$

waarin λ een parameter voorstelt.

De ontbinding van de genoemde uitdrukking kan op de volgende wijzen geschieden:

$$\begin{aligned} x^4 - 2(2p + 1)x^2y^2 + y^4 &= (x^2 + 2\sqrt{p}\,xy - y^2)(x^2 - 2\sqrt{p}\,xy - y^2) \\ &= (x^2 + 2\sqrt{p + 1}\,xy + y^2)(x^2 - 2\sqrt{p+1}\,xy + y^2) \\ &= \{x^2 - (\sqrt{2p + 1} - 2\sqrt{p(p + 1)})y^2\}\{x^2 - \\ &\quad - (\sqrt{2p + 1} + 2\sqrt{p(p + 1)})y^2\}. \end{aligned}$$

De eerste wijze van ontbinding voert tot het volgende stelsel ingeschreven kegelsneden:

$$(\lambda^2 + 2\frac{q}{\sqrt{s}}\lambda + 1)x^2 + 2(\lambda^2 + l\sqrt{\frac{p}{s}}\lambda - 1)xy - (\lambda^2 + \\ + 2\frac{2p+q}{\sqrt{s}}\lambda + 1)y^2 = -\frac{4p}{\sqrt{s}}\lambda.$$

De waarden van λ, anders dan 0 of ∞, voor welke deze vergelijking een degeneratie voorstelt, en wel een degeneratie in twee evenwijdige rechten, worden bepaald door de vergelijking:

$$(\lambda^2 + l\sqrt{\frac{p}{s}}\lambda - 1)^2 + (\lambda^2 + 2\frac{q}{\sqrt{s}}\lambda + 1)(\lambda^2 + 2\frac{2p+q}{\sqrt{s}}\lambda + 1) = 0.$$

Ieder der rechte lijnen nu eener degeneratie raakt (L') in twee punten, is dus een dubbelraaklijn van (L'). Schrijven we de vergelijking van zulk een rechte lijn in de gedaante

$$ax + by = 1,$$

dan blijkt gemakkelijk dat we hebben:

$$a^2 + b^2 = 1,$$

d. w. z. de 8 twee aan twee evenwijdige dubbelraaklijnen, raken aan (C).

We kunnen hierbij opmerken, dat het stelsel kegelsneden, waartoe we gekomen zijn, het stelsel ellipsen (A') zelf is, hetgeen blijkt, indien we den parameter ζ vervangen door λ, zoodanig dat:

$$4p\zeta^2 + 4q\zeta + 4r + l^2 = \frac{q^2 - 4pr - pl^2}{4p}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right)^2.$$

Gaan we thans over tot de tweede wijze van ontbinding. De vergelijking van het tweede stelsel ingeschreven kegelsneden en de vergelijking, die de degeneraties bepaalt, kunnen worden neergeschreven. We komen zoo weder tot 8, twee aan twee evenwijdige dubbelraaklijnen van (L'); deze blijken te raken aan de hyperbool:

$$x^2 - y^2 = -\frac{p}{p+q}.$$

Op gelijke wijze voert de derde wijze van ontbinding tot 8, twee aan twee evenwijdige, dubbelraaklijnen van (L'), welke raken aan de hyperbool:

$$xy = -\frac{1}{2l}.$$

Derhalve:

Van de 28 dubbelraaklijnen, welke de 4de graadskromme (L') bezit, gaan er 4 door O; de overige zijn twee aan twee evenwijdig en op gelijke afstanden van O verwijderd; 8 ervan raken den cirkel

$x^2 + y^2 = 1$, 8 de hyperbool $x^2 - y^2 = -\frac{p}{p+q}$, en 8 de hyperbool $xy = -\frac{1}{2l}$.

Brengen we het thans gevondene over op (L):

Van de 28 *dubbelpunten der omhullende* (L) *liggen er* 4 *in het oneindige,* 8 *op den cirkelomtrek* $x^2 + y^2 = 1$, 8 *op de hyperbool* $x^2 - y^2 = -\frac{p+q}{p}$, *en* 8 *op de hyperbool* $xy = -2l$.

De 8, twee aan twee evenwijdige asymptoten van (L), welke correspondeeren met de door O gaande dubbelraaklijnen van (L'), raken aan de kegelsnede (K'), welke de wederkeerige poolkromme is van (K).

De op (C) gelegen dubbelpunten van (L) zijn, zoo ze bestaanbaar zijn, voor het beschouwde dynamisch vraagstuk de hoekpunten van de vierhoekige figuren, welke, gelijk vroeger gebleken is, als omhullenden kunnen optreden; de takken, welke in die punten samenkomen, staan, gelijk voor een algemeener geval is aangetoond [1], loodrecht op elkaar.

§ 4. *Asymptoten van* (L). Behalve de 8, twee aan twee evenwijdige asymptoten, heeft (L) nog in het algemeen 4 door O gaande asymptoten, welke loodrecht staan op de asymptoten van (L').

Van (L') kunnen twee asymptotenrichtingen samengevallen zijn. In dit geval gaan de bijbehoorende asymptoten niet door O, doch zij zijn op gelijke afstanden van O verwijderd. (L) heeft dan op de door O gaande rechte, welke loodrecht is op de bedoelde asymptotenrichting twee keerpunten, in welke de rechte raaklijn is. De bedoelde rechte moet geacht worden bij (L) te behooren; (L) is derhalve gedegenereerd.

Verschillende gedaanten van (L').

§ 5. De vergelijking van (L') luidt (§ 1):

$$\{qx^2 + 2plxy - (2p+q)y^2 + 2p\}^2 = s\{x^4 - 2(2p+1)x^2y^2 + y^4\},$$

alwaar

$$s \equiv q^2 - p(4r + l^2).$$

Hare gedaante zal in de eerste plaats afhankelijk zijn van den aard der uit O getrokken dubbelraaklijnen, n.l. of zij zijn onbestaanbaar $(p < 0)$, dan wel bestaanbaar $(p > 0)$ en de kromme in bestaanbare punten raken, of geïsoleerd zijn.

---

[1] Phil. Mag. l. c., p. 297.

Voorts van den aard der kegelsnede (K), welke een ellips kan zijn, een hyperbool of een degeneratie.

Ten slotte van de bestaanbaarheid der asymptoten.

Nu kunnen we bewijzen, dat (L') *evenveel bestaanbare asymptotenrichtingen heeft als zij paren bestaanbare snijpunten heeft met* (C). Zij $(\cos\alpha, \sin\alpha)$ het punt van (C), dat op (L') gelegen is, dan hebben we:

$$\{q\cos^2\alpha + 2pl\cos\alpha\sin\alpha - (2p+q)\sin^2\alpha + 2p\}^2 =$$
$$= s\{\cos^4\alpha - 2(2p+1)\cos^2\alpha\sin^2\alpha + \sin^4\alpha\}.$$

Schrijven we dit in den vorm:

$$\{q\sin^2\alpha - 2pl\cos\alpha\sin\alpha - (2p+q)\cos^2\alpha\}^2 =$$
$$= s\{\sin^4\alpha - 2(2p+1)\cos^2\alpha\sin^2\alpha + \cos^4\alpha\}$$

dan blijkt eruit, dat

$$y = -x\,\mathrm{cotg}\,\alpha$$

een asymptotenrichting is van (L').

Raakt (L') aan (C), dan vallen twee asymptotenrichtingen samen; zij staan loodrecht op de lijn, welke O met de raakpunten verbindt.

§ 6. (K) *is een ellips.*

1°. $p > 0$, dus de dubbelraaklijnen uit O zijn bestaanbaar. Zij snijden (K) in bestaanbare punten, in welke punten zij (L') raken.

De dubbelraaklijnen verdeelen het platte vlak in 8 hoeken, in welke

$$H_4 \equiv x^4 - 2(2p+1)x^2y^2 + y^4$$

afwisselend positief en negatief is. (L') ligt voor positieve waarden van

$$s \equiv q^2 - p(4r + l^2)$$

in de hoeken, waar H_4 positief is.

Noemen we de takken van (L'), welke in het eene paar overstaande hoeken gelegen zijn, a, die, welke in het andere paar gelegen zijn, b.

Beginnen we aan s positieve waarden toe te kennen en beschouwen we eerst uitsluitend a.

Voor $s = \infty$ degeneratie in twee dubbelraaklijnen. Voor groote waarden van s bestaat a uit één trek met 2 asymptoten en 4 buigpunten. Voor afnemende waarde van s wordt de hoek tusschen de asymptoten kleiner, de toppen verwijderen zich van elkaar en de buigpunten gaan naar het oneindige. Voor een bepaalde waarde van s zijn de asymptoten evenwijdig. Neemt s verder af, dan gaat a bestaan uit twee gesloten takken, waarin voor een andere bijzondere waarde van s vlakke punten optreden in de naar O gekeerde zijden. Vervolgens verschijnen in iederen tak twee buigpunten en trekken

zich de takken samen, tot we voor $s = 0$ degeneratie hebben in de ellips (K) [1]).

Wanneer we s laten veranderen van ∞ tot 0 doorloopt b gelijke vormverandering. Beschouwen we echter a en b samen, dan zullen in het algemeen de bijzondere waarden van s, waarvoor twee asymptotenrichtingen samenvallen, en die, waarvoor vlakke punten optreden, voor a en b niet dezelfde zijn.

Letten we op hetgeen in § 5 is opgemerkt aangaande de asymptotenrichtingen van (L') en hare snijpunten met (C), dan blijkt, dat we de volgende gevallen hebben te onderscheiden, welke in fig. 1 zijn voorgesteld (met uitzondering van het 3de):

1. a en b snijden beide (C); zij hebben ieder twee snijdende asymptoten.

2. a raakt (C), b snijdt (C); a heeft twee snijdende, b twee evenwijdige asymptoten.

3. a ligt buiten (C), b snijdt (C); a heeft twee snijdende asymptoten, b bestaat uit gesloten takken.

4. a ligt buiten (C), b raakt (C); a heeft twee evenwijdige asymptoten, b bestaat uit gesloten takken.

5. a en b liggen beide buiten (C); beide bestaan uit gesloten takken.

Hierbij hebben we nog niet gelet op de aanwezigheid of afwezigheid van de buigpunten in de gesloten takken; het aantal gevallen zou hierdoor vergroot worden.

Het is duidelijk, dat er een waarde van s bestaat, beneden welke in de gesloten takken a en b buigpunten voorkomen. Dan zijn alle 28 dubbelraaklijnen van (L') bestaanbaar.

We hebben thans aan s alle positieve waarden toegekend; voor negatieve waarden van s ligt (L') in de andere vier hoeken. Draaien we het assenstelsel 45°, dan krijgen we dezelfde gevallen terug.

De waarde van p bepaalt de ligging der dubbelraaklijnen. Voor grooter wordende waarden van p bewegen zij zich naar de assen, voor kleiner wordende waarden van p naar de lijnen, die de assenhoeken halveeren. De limietgevallen zullen we afzonderlijk hebben te beschouwen.

§ 7. 2°. $p < 0$, dus de dubbelraaklijnen uit O zijn onbestaanbaar.

---

[1]) Het geval $s \equiv q^2 - p(4r + l^2) = 0$ moet afzonderlijk onderzocht worden. Immers is $q^2 - p(4r + l^2) = 0$ de voorwaarde, dat in het tweede lid der betrekking tusschen ζ en φ (p. 858) de wortel kan worden getrokken. In dit geval stelt (A') twee *bundels* ellipsen voor. Derhalve is de gevraagde omhullende (L) thans gedegenereerd in 8 rechte lijnen, welke de poollijnen zijn van de basispunten der bedoelde bundels, en in (K'), welke de poolkromme van (K) is.

Voor zeer groote waarde van s (die we hier steeds positief hebben te nemen) bestaat (L') uit een kleinen gesloten tak, gegeven door

$$x^4 - 2(2p+1)x^2y^2 + y^4 = \frac{4p^2}{s},$$

symmetrisch ten opzichte van de assen en de halveeringslijnen. Zij bezit 8 buigpunten of geen, naar gelang $p < -\frac{1}{2}$ of $p > -\frac{1}{2}$ is.

We zullen $p > -1$ onderstellen. Dit is voldoende, want men kan gemakkelijk aantoonen, dat (L') voor een waarde van $p < -1$ door het assenstelsel 45° te draaien overgaat in een kromme, die beantwoordt aan een waarde van $p > -1$.

Neemt nu s af, dan breidt zich de gesloten tak uit, terwijl de symmetrie verloren gaat. Voor zekere waarde van s raakt hij in twee punten aan (C). Vervolgens snijdt hij (C) in vier punten, waarbij overeenkomstig het in § 5 opgemerkte oneindige takken voor den dag komen. Voor een kleinere waarde van s raakt de gesloten tak, welken we a zullen noemen, weder in twee punten inwendig aan (C). Daarna snijdt a (C) in 8 punten, terwijl er nieuwe oneindige takken zijn opgetreden. De takken buiten den gesloten tak a zullen we door b voorstellen. Neemt s verder af, dan raakt a (C) in twee punten uitwendig; twee asymptoten van b worden evenwijdig. Vervolgens snijdt a (C) nog in 4 punten, terwijl twee asymptoten van b imaginair geworden zijn. Daarna heeft nogmaals uitwendige raking plaats, waarop a geheel buiten (C) getreden is. Tegelijkertijd is b een gesloten tak geworden. Hierbij is a voortdurend binnen (K), b buiten (K) gebleven; immers kan thans (L') (K) niet snijden, daar H_4 niet nul kan worden. Het is duidelijk, dat, wanneer (L') den ringvorm heeft gekregen, a zijn buigpunten, indien hij die bezeten heeft, moet verloren hebben. Deze zullen bij 4 tegelijk verdwenen zijn. In b zullen, na het samenvallen van twee asymptotenrichtingen, buigpunten optreden, zoodat de gesloten tak b 8 buigpunten kan bezitten. Bij verdere afname van s zullen deze buigpunten bij 4 tegelijk verdwijnen, terwijl de takken a en b tot elkaar naderen, om voor $s = 0$ met (K) samen te vallen.

In Fig. 2 is voor zekere waarde van $p < 0$ (en wel $< -\frac{1}{2}$) (L') voor eenige waarden van s voorgesteld.

Uit de vergelijking van (L') blijkt onmiddellijk, dat voor $p = -1$ (L') gedegenereerd is in twee kegelsneden; (L) is tegelijkertijd in twee kegelsneden gedegenereerd.

In de figuren zijn (K) en (C) niet snijdend geteekend; men toont gemakkelijk aan, dat zij elkaar niet snijden kunnen, indien (K) een ellips is.

§ 8. (K) *is een hyperbool.*

1°. $p > 0$, dus de dubbelraaklijnen uit O zijn bestaanbaar.

Uit de vergelijking van (K) leidt men gemakkelijk af, dat de asymptotenhoek steeds grooter dan 90° is. Hieruit volgt dat (K) minstens 2 der dubbelraaklijnen uit O zal snijden. Van de 4 dubbelraaklijnen zijn er dus 0, 1 of 2 geïsoleerd.

Fig. 3 heeft betrekking op het geval, dat twee der dubbelraaklijnen geïsoleerd zijn. Voor eenige positieve en negatieve waarden van s is (L') geteekend.

Fig. 4 heeft betrekking op het geval, dat 1 dubbelraaklijn geïsoleerd is.

Fig. 5 op het geval dat geen der dubbelraaklijnen geïsoleerd is; (L') raakt dus de 4 uit O getrokken dubbelraaklijnen in bestaanbare punten.

2°. $p < 0$, dus de dubbelraaklijnen uit O zijn onbestaanbaar.

Fig. 6 geeft hiervan een voorstelling (p is $> -\frac{1}{2}$ gedacht).

(In de figuren zijn (K) en (C) snijdend genomen; dit is inderdaad steeds het geval, indien (K) een hyperbool is).

(K) *is een degeneratie.*

Daar $p \neq 0$ ondersteld wordt, hebben we alleen het geval na te gaan van degeneratie in twee evenwijdige lijnen, die dan raken aan (C). In het algemeen kunnen we zeggen, dat in hoofdzaak alles is, als wanneer (K) een hyperbool is. Zijn de dubbelraaklijnen bestaanbaar, dan zullen zij ook in het algemeen (L') in bestaanbare punten raken.

§ 9. *Bijzondere gevallen* $p = 0$ *en* $p = \infty$. Deze gevallen moesten (§ 1) afzonderlijk beschouwd worden.

Voor $p = 0$ en $q \neq 0$ gaat de eerste vergelijking, welke we in § 1 voor (L') gevonden hebben, over in:

$$+ (4r + l^2)(y^2 - x^2)^2 + 4q^2 x^2 y^2 + 4q(1 + lxy - y^2)(y^2 - x^2) = 0.$$

Stelt men

$$\frac{4r + l^2}{4q} = t,$$

dan wordt de vergelijking:

$$\{tx^2 + lxy - (t + 1)y^2 + 1\}(y^2 - x^2) = qx^2y^2$$

(L') heeft thans een dubbelpunt in O. Overigens kunnen zich ook hier weder verschillende gevallen voordoen, welke we niet afzonderlijk zullen nagaan.

Is $p = 0$ en tevens $q = 0$, dan moeten we het vraagstuk afzon-

derlijk onderzoeken (vgl. noot p. 863). Het blijkt dan dat (L) bestaat uit 2 rechthoeken. [1])

Voor $p = \infty$ en $q \neq \infty$ stelt de eerste in § 1 gevonden vergelijking van (L') twee hyperbolen voor, die elkaar snijden in de punten $(0, \pm 1)$; $p = \infty$ brengt, gelijk de betrekking tusschen ζ en φ (§ 1) leert, mede dat $\zeta = 0$. Van een omhullende (L') is dus geen sprake. Voor $p = \infty$ en tevens $q = \infty$ moet de omhullende opnieuw gezocht worden. Het blijkt, dat (L) bestaat uit 2 rechthoeken [2]).

Verschillende gedaanten der omhullende (L).

§ 10. Het aantal verschillende vormen, dat (L') en derhalve ook (L), kan aannemen, is, gelijk we in het voorgaande hebben afgeleid, zeer groot. Ten einde het overzicht van die verschillende vormen te vergemakkelijken, zullen we beginnen met het geval dat $p + q = 0$ en gelijktijdig $l = 0$. De vergelijking van (L') luidt:

$$q^2(x^2+y^2-2)^2 = s\{x^4-2(1-2q)x^2y^2+y^4\} \qquad (s=q^2+4qr).$$

De in § 3 bedoelde 4de graadsvergelijkingen in λ zijn thans van den tweedemachtsvorm. De ligging der dubbelpunten van (L) kan dus met behulp van vierkantsvergelijkingen worden bepaald; van de dubbelpunten liggen er 8 op de assen, 8 op de halveeringslijnen. De gevallen $q = 0$ en $q = \infty$ zijn afzonderlijk beschouwd (§ 9).

Voor een willekeurige waarde van q hebben we, behalve de waarden $s = 0$ en $s = \infty$, voor welke (L') degenereert, nog twee bijzondere waarden van s, n.l. een waarde, voor welke de asymptotenrichtingen twee aan twee samenvallen, en een, voor welke de buigpunten twee aan twee samenvallen.

De asymptotenrichtingen worden bepaald door:

$$(q^2-s)(x^2-y^2)^2 + 4q(q-s)x^2y^2 = 0.$$

Zij zijn bestaanbaar als q^2-s en $q(q-s)$ tegengesteld teeken hebben.

Zij vallen twee aan twee samen:
voor $s = q^2$ $(r = 0)$ met de assenrichtingen,
voor $s = q\left(r = \frac{1}{4}(1-q)\right)$ met de richting der halveeringsrechten.

Voor $s = q^2$ zijn de asymptoten op een afstand $\sqrt{\frac{1}{1-q}}$ van O verwijderd, voor $s = q$ op een afstand $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{-2q}{1-q}}$.

[1]) Phil. Mag. p. 315.
[2]) Phil. Mag. p. 315.

Voor $s = q^2$ raakt (L') (C) in 4 punten, op de assen gelegen, voor $s = q$ in 4 punten, op de halveeringslijnen (§ 5).

Indien de buigpunten twee aan twee samenvallen, zijn die punten gelegen òf in de assen, òf in de halveeringslijnen.

Zijn ze gelegen op de assen op een afstand a van O, dan moet de vergelijking van (L') luiden:

$$(x^2 + y^2 - a^2)^2 = s^1 (x^2 - a^2)(y^2 - a^2).$$

Hieruit vinden we:

$$s = \frac{q^2}{(1-2q)^2} \; ; \left(r = q^2 \frac{(1-q)}{(1-2q)^2} \right) \; ; \; a^2 = \frac{2q-1}{q-1}.$$

De buigpunten vallen twee aan twee samen in de halveeringslijnen voor:

$$s = \frac{q^3}{(q-2)^2} \; ; \left(r = \frac{q(q-1)\left(1-\frac{1}{4}q\right)}{(q-2)^2} \right) \; ; \; a^2 = \frac{2-q}{1-q}.$$

Uit het in § 7 opgemerkte volgt, dat we voor q slechts negatieve waarden hebben te beschouwen, en positieve, kleiner dan de eenheid.

De asymptoten, evenwijdig aan de assen, zijn voor al deze waarden van q bestaanbaar.

De asymptoten, evenwijdig aan de halveeringslijnen, zijn bestaanbaar voor negatieve waarden van q, onbestaanbaar voor positieve, kleiner dan de eenheid.

De punten, waar de buigpunten samenvallen op de halveeringslijnen, zijn steeds bestaanbaar.

De punten, waar de buigpunten samenvallen op de assen, zijn bestaanbaar voor alle negatieve waarden van q, en voorts voor positieve waarden van q, kleiner dan $\frac{1}{2}$. Voor waarden van q tusschen $\frac{1}{2}$ en 1 zijn zij onbestaanbaar. Voorts merken we op, dat de waarde van s, voor welke deze punten optreden, tusschen ∞ en q gelegen is, indien q tusschen $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{2}$ ligt; s ligt tusschen q en q^2, als q tusschen 0 en $\frac{1}{4}$ ligt.

Na het in § 6 en § 7 en deze § afgeleide zal een toelichting van Fig. 7, waar (L') voor een negatieve waarde van q en eenige verschillende waarden van s is voorgesteld, en Fig. 8, waar (L') voor een positieve waarde van $q\left(<\frac{1}{4}\right)$ is voorgesteld, overbodig zijn.

§ 11. Uit de gedaante van (L') is nu onmiddellijk die van (L) als wederkeerige poolkromme af te leiden.

Zij vooreerst q *negatief*. Er zijn 8, twee aan twee evenwijdige asymptoten, rakende aan den cirkel $x^2+y^2=\frac{1}{2}$. Zij zijn evenwijdig met de dubbelraaklijnen van (L'), gaande door O. Beschouwen we nu verschillende waarden van s.

$s>q^2$. $(r<0)$. Fig. 9. Behalve de zooeven genoemde 8 asymptoten zijn er nog 4, welke door O gaan. De geheele kromme (L) ligt buiten (C) en kan dus als omhullende geen beteekenis hebben. Immers is op (C) de snelheid van het bewegende punt O; buiten (C) zou de levende kracht negatief zijn. Inderdaad is q^2 de grootste waarde, welke s in het dynamisch vraagstuk kan hebben.

$s=q^2$. $(r=0)$. Fig. 10. De keerpunten zijn twee aan twee samengevallen in de assen, waarmede thans de 4 door 0 gaande asymptoten twee aan twee zijn samengevallen. (L) raakt in 4 punten aan (C). De eenige bewegingsvormen, welke het dynamisch vraagstuk toelaat, zijn een X- en een Y-trilling.

$\frac{q^2}{(1-2q)^2}<s<q^2\left(q^2\frac{(1-q)}{(1-2q)^2}>r>0\right)$. Fig. 11. (L) begrenst twee vierhoekige bewegingsgebieden met hoekpunten op (C) [1].

$s=\frac{q^2}{(1-2q)^2}\cdot\left(r=q^2\frac{(1-q)}{(1-2q)^2}\right)$. Op de assen zijn 4 paren keerpunten samengevallen. (L) wijkt nog slechts weinig van de in Fig. 11 aangegeven gedaante af.

$0<s<\frac{q^2}{(1-2q)^2}\cdot\left(-\frac{1}{4}q>r>q^2\frac{(1-q)}{(1-2q)^2}\right)$. Fig. 12.[2]) Er treden 8 keerpunten op. (De binnen de bewegingsgebieden gelegen „stijgbeugels" dragen inderdaad bij tot de omhulling).

$s=0\left(r=-\frac{1}{4}q\right)$. Fig. 13. Degeneratie in de 8 asymptoten. Twee bewegingsgebieden, ieder door een vierkant begrensd [3]).

We komen nu tot de negatieve waarden van s. Hiervoor zijn geen figuren geteekend, omdat zij van volkomen denzelfden aard

---

[1]) Het eene bewegingsgebied wordt begrensd door twee overstaande takken a, voor zoover ze binnen (C) gelegen zijn, en de takken b, welke gaan door de snijpunten der zooeven genoemde takken a met (C).

[2]) Deze Fig. en Fig. 18 treft men ook aan in een verhandeling van F. KLEIN: „Uber den Verlauf der ABEL'schen Integrale bei den Curven vierten Grades". (Math. Ann. 10. Bd, 1876).

[3]) Zie Noot p. 863.

zijn als die voor positieve waarden van s; we hebben slechts de figuren 45° te draaien. Derhalve:

$\frac{q^3}{(q-2)^2} < s < 0.$ $\left(\frac{q\,(q-1)\left(1-\frac{1}{4}\,q\right)}{(q-2)^2} > r > -\frac{1}{4}\,q\right)$. Fig. 12, 45° gewenteld.

$s = \frac{q^3}{(q-2)^2}.$ $\left(r = \frac{q\,(q-1)\left(1-\frac{1}{4}\,q\right)}{(q-2)^2}\right)$. Hierbij moeten we bedenken, dat de afstand der bijzondere punten tot O een andere is als voor

$$s = \frac{q^2}{(1-2q)^2}.$$

$q < s < \frac{q^3}{(q-2)^2}.$ $\left(\frac{1}{4}\,(1-q) > r > \frac{q\,(q-1)\left(1-\frac{1}{4}\,q\right)}{(q-2)^2}\right)$. Fig. 11, 45° gewenteld.

$s = q.\left(r = \frac{1}{4}(1-q)\,.\right)$. Fig. 10, 45° gewenteld. De afstand der keerpunten tot O is echter veranderd.

$s < q.\left(r > \frac{1}{4}(1-q)\right)$. Fig. 9, 45° gewenteld.

Onderstellen we thans q *positief en* < 1.

$s < q.\left(r > \frac{1}{4}(1-q)\right)$. Fig. 14. (L) heeft geen dynamische beteekenis om gelijke redenen als in Fig. 9.

$s = q\left(r = \frac{1}{4}(1-q)\right)$. Fig. 15. Het dynamisch vraagstuk laat slechts twee enkelvoudige trillingen toe.

$\frac{q^2}{(1-2q)^2} < s < q.\left(q^2\,\frac{(1-q)}{(1-2q)^2} < r < \frac{1}{4}(1-q)\right)$. Fig. 16. Twee bewegingsgebieden [1]).

$s = \frac{q^2}{(1-2q)^2}\left(r = q^2\,\frac{(1-q)}{(1-2q)^2}\right)$. De keerpunten der vorige Fig. zijn thans twee aan twee samengevallen.

$q^2 < s < \frac{q^2}{(1-2q)^2}\left(0 < r < q^2\,\frac{(1-q)}{(1-2q)^2}\right)$. Fig. 16, waaruit de keerpunten zijn verdwenen.

[1]) Van den gesloten tak van (L) liggen 4 stukken binnen (C). Ieder der bewegingsgebieden wordt begrensd door 2 overstaande stukken en door de oneindige takken, welke door hunne eindpunten gaan.

$s = q^2$. ($r = 0$). Fig. 17. (L) heeft 4 raakpunten met (C). In het dynamisch vraagstuk hebben we te doen met een asymptotische nadering tot de X- of Y-trilling. Dit geval moet beschouwd worden als de overgang tusschen twee bewegingsgebieden en een enkel bewegingsgebied.

$\frac{q^3}{(q-1)^2} < s < q^2 \cdot \left(\frac{q(q-1)\left(1 - \frac{1}{4}q\right)}{(q-2)^2} < r < 0 \right)$. Fig. 18. De „stijgbeugels" dragen bij tot de „omhulling [1])".

$s = \frac{q^3}{(q-2)^2} \cdot \left(r = \frac{q(q-1)\left(1 - \frac{1}{4}q\right)}{(q-2)^2} \right)$. De keerpunten van Fig. 18 zijn twee aan twee samengevallen.

$0 < s < \frac{q^3}{(q-2)^2} \cdot \left(-\frac{1}{4}q < r < \frac{q(q-1)\left(1 - \frac{1}{4}q\right)}{(q-2)^2} \right)$. Fig. 19 [2])

$s = 0$. $\left(r = -\frac{1}{4}q \right)$. Fig. 20 Degeneratie in den cirkel $x^2 + y^2 = \frac{1}{2}$.

We hebben nu ondersteld, dat q tusschen 0 en $\frac{1}{4}$ lag. Indien q tusschen $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{2}$ ligt, krijgen we een kleine verandering. Dan zouden voor $s = q$ de 8 keerpunten van Fig. 14 reeds verdwenen zijn.

Voor q tusschen $\frac{1}{2}$ en 1 bestaan de vormen der omhullende, aangeduid door Fig 16, niet.

Voor q *positief en* > 1 zijn geen figuren geteekend om reeds vermelde reden.

§ 12. Gaan we nu de gedaante van (L) in het algemeen na, vooreerst in het geval, dat (K) een ellips is.

De symmetrie ten opzichte van de assen en de halveeringslijnen bestaat thans niet meer. De dubbelpunten, welke voor $l = 0$ op de assen liggen, liggen voor positieve waarden van l in het tweede en

---

[1]) De binnenste tak dient deels als uitwendige, deels als inwendige omhullende. De deelen, welke van het middelpunt uit gezien, hol zijn, raken inwendig, de overige uitwendig.

[2]) Voor $q = 1$ bestaat (S) uit twee cirkels; we hebben dan het bekende geval van den bolslinger.

vierde kwadrant (§ 3); die, welke voor $p+q=0$ op de halveeringslijnen liggen, zijn voor positieve waarden van $\frac{p+q}{p}$ verplaatst in de richting van de Y-as (§ 3). De veranderingen in vorm, welke (L) hierdoor ondergaat, zijn gemakkelijk in te zien.

Er zijn echter nog andere vormen van (L) mogelijk.

Onderstellen we eerst $p>0$. We moeten nu uitgaan van de 5 in § 6 genoemde gevallen.

In geval 1 heeft (L) in hoofdzaak de gedaante, welke in Fig. 9 is voorgesteld, waarbij we hebben te letten op het zooeven opgemerkte. In geval 5 heeft (L), met inachtneming van hetzelfde, de algemeene gedaante van Fig. 11, of van Fig. 12, of zij is een combinatie van die twee vormen, d· w. z., de omhullende van het eene stelsel osculeerende ellipsen heeft 4 keerpunten, de omhullende van het andere heeft er geen.

Geval 2 is te beschouwen als een combinatie van Fig. 9 en Fig. 10. a raakt (C) in twee punten, b heeft 2 keerpunten op de lijn, welke de raakpunten van a aan (C) met O verbindt. Het dynamisch vraagstuk laat een enkele enkelvoudige trilling toe.

Geval 3 geeft aanleiding tot een combinatie van Fig. 9 en Fig. 11 (of Fig. 12). Er is één stelsel osculeerende ellipsen.

Geval 4 tot een combinatie van Fig. 10 en Fig. 11 (of Fig. 12). Er is één stelsel osculeerende ellipsen. Bovendien laat het dynamisch vraagstuk nog een enkelvoudige trilling toe.

In het geval $p<0$ hebben we ook weder in de eerste plaats omhullenden, die in hoofdzaak overeenkomen met de in de Fig. 14—20 voorgestelde. Echter moeten we bedenken, dat in het algemeen de keerpunten niet bij 8, maar bij 4 tegelijk verdwijnen. Zoo is er b.v. een tusschenvorm mogelijk tusschen Fig. 18 en Fig. 19, waarin 4 keerpunten optreden, en kunnen in Fig. 14 en Fig. 15 4 keerpunten weggevallen zijn. Om de andere vormen der omhullende te verkrijgen, moeten we gebruik maken van het in § 7 omtrent (L') opgemerkte. Raakt de buiten (C) gelegen tak van (L) (C) in twee punten, dan laat het dynamisch vraagstuk één enkelvoudige trilling toe. Gaat (L) (C) in 4 punten snijden, dan krijgen we een van de twee bewegingsgebieden van Fig. 16, enz.

Voor het geval dat (K) een hyperbool of een degeneratie is, laten zich op gelijke wijze de verschillende gedaanten van (L) uit de Fig. 3—6 afleiden.

Wiskunde. — De heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan getiteld: „*Kubische involuties in het vlak*".

1. De punten van een vlak vormen een *kubische involutie* (tripelinvolutie) als zij zoo in groepen van drie zijn te rangschikken, dat, met uitzondering van een eindig aantal punten, elk punt slechts tot één groep behoort. Dergelijke involuties worden o.a. bepaald door lineaire congruenties van kubische ruimtekrommen. De meest bekende wordt ingesneden door de congruentie der kubische ruimtekrommen, welke men door vijf vaste punten kan leggen; zij bestaat uit ∞^2 pooldriehoeken van een bepaalde kegelsnede (REYE, *Die Geometrie der Lage*, 3e Auflage, 2e Abtheilung, bl. 225). Zij kan volgens CAPORALI [1]) ook bepaald worden door de gemeenschappelijke pooldriehoeken van een quadratrische en een kubische kromme. Een geheel op zichzelf staande behandeling van deze involutie leverde DR. W. VAN DER WOUDE [2]).

In het volgende zullen slechts kubische involuties beschouwd worden, die de eigenschap bezitten, dat een willekeurige rechte slechts één paar bevat, dus zijde is van een enkelen driehoek der involutie. De rechten van het vlak zijn dan tevens in een kubische involutie gerangschikt. Verder wordt ondersteld dat de punten van een drietal nimmer in een rechte liggen, de rechten van een drietal nooit door een punt gaan.

2. Wordt aan elk punt P de overstaande zijde p van den *involutiedriehoek* Δ toegevoegd, welke door P bepaald is, dan ontstaat een *birationale verwantschap* (P,p). Zij n de graad dier verwantschap; met de punten P van een rechte r komen dan overeen de stralen p van een stelsel met index n, anders gezegd de raaklijnen van een rationale kromme $(p)_n$ der n^e klasse; de stralen p van een waaier met middelpunt R gaan over in de punten P van een rationale kromme $(P)^n$ van den n^{en} graad.

Tusschen de punten P van r en de punten P^*, waar r gesneden wordt door de rechten p, bestaat een verwantschap, waarin elk punt P één punt P^* aanwijst, terwijl een punt P^* blijkbaar n punten P

---

[1]) *Teoremi sulle curve del terzo ordine* (Transunti R. A. dei Lincei, ser. 3*a*, vol. 1 (1877) of Memorie di geometria, Napoli 1888, p. 49). Zijn $a^3{}_x = 0$ en $b^2{}_x = 0$ de bedoelde krommen, dan wordt de involutie bepaald door $a_x a_y a_z = 0$, $b_x b_y = 0$, $b_y b_z = 0$, $b_z b_x = 0$.

[2]) *De kubische involutie van den eersten rang in 't platte vlak* (Deze Verslagen deel XVIII, bl. 842—851).

bepaalt. Dus liggen $(n+1)$ punten P op de overeenkomstige rechte $p = P'P''$.

In dat geval is een der punten P' in een bepaalde richting p'' met P samengevallen, terwijl p zich met p' heeft vereenigd. De *coïncidenties* der involutie (P^3) vormen dus een kromme van den graad $(n+1)$, die door γ^{n+1} zal aangeduid worden. Op overeenkomstige wijs toont men aan, dat de *coïncidenties* der involutie (p^3) een kromme van de klasse $(n+1)$ omhullen.

Wanneer P de rechte r doorloopt, beschrijven de punten P' en P'' een kromme van den graad $(n+3)$; immers deze kromme heeft met r gemeen de beide hoekpunten van den involutiedriehoek, waarvan een zijde langs r valt, en de $(n+1)$ boven aangewezen coïncidenties. $P = P'$; wij duiden haar aan door het teeken ϱ^{n+3}.

Analoog behoort bij een stralenbundel met middelpunt in R een kromme van de klasse $(n+3)$, die omhuld wordt door de rechten p' en p'' der driehoeken Δ, waarvan een zijde p door R gaat.

3. De beide krommen $(p)_n$ en $(p)'_n$ behoorende bij de rechten r en r' hebben de rechte p, die toegevoegd is aan het snijpunt (rr'), tot gemeenschappelijke raaklijn. Elke der overige gemeenschappelijke raaklijnen b is zijde van twee driehoeken Δ, waarvan de overstaande hoekpunten resp. op r en r' liggen; b draagt dus een *quadratische involutie* I^2 van paren (P', P').

De paren (p', p''), die met een *singuliere rechte* b involutiedriehoeken vormen, omhullen een kromme (b). Is deze van de klasse μ, dan heeft zij b tot $(\mu-1)$-voudige raaklijn; immers door een punt van b gaat slechts één rechte p'. Wij noemen b een *singuliere rechte van de orde* μ. De paren (p', p'') vormen op de *rationale* kromme (b) een *quadratische involutie*. Haar *involutiekromme* β, d. i. de meetkundige plaats van het punt $P = p'p''$, is een kromme van den graad $(\mu-1)$; want zij heeft met b slechts de punten gemeen, waarin deze rechte wordt gesneden door de $(\mu-1)$ stralen p'', waarmede $b = p'$ paren der quadratische involutie vormt.

Daar $\beta^{\mu-1}$ met r blijkbaar $(\mu-1)$ punten gemeen heeft is b een $(\mu-1)$-voudige raaklijn der kromme $(p)_n$. Dus moet b als gemeenschappelijke raaklijn der krommen $(p)_n$ en $(p)'_n$ $(\mu-1)^2$ maal in rekening gebracht worden. Het aantal singuliere rechten b voldoet derhalve aan de betrekking

$$\Sigma(\mu-1)^2 = n^2-1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De singuliere rechten b zijn blijkbaar *fundamentaalrechten* der birationale verwantschap (P, p).

De krommen $(P)^n$ behoorende bij de waaiers, die resp. R en R'

tot middelpunt hebben, gaan door het punt P, dat toegevoegd is aan den gemeenschappelijken straal dier waaiers. Elk punt B, dat zij verder gemeen hebben, is aan twee verschillende stralen p toegevoegd, dus een *singulier punt* en tevens een *fundamentaalpunt* der (P, p).

De puntenparen (P', P''), die met B driehoeken Δ vormen, liggen op een kromme (B), welke B tot $(m-1)$voudig punt heeft, als haar graad m is; wij noemen B dan een *singulier punt van de m^e orde*. Op deze *rationale* kromme vormen de paren (P', P'') een *quadratische involutie*, waarin B tot $(m-1)$ paren behoort: de rechte $p = P' P''$ omhult dus een *involutiekromme* van de klasse $(m-1)$.

Hieruit volgt dat B in de doorsnijding der beide krommen $(P)^n$ voor $(m-1)^2$ snijpunten moet geteld worden, zoodat het aantal punten B heeft te voldoen aan

$$\Sigma\ (m-1)^2 = n^2-1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

4. De involutie (P^3) kan ook *singuliere punten* A hebben, waarvoor de puntenparen (P', P'') een involutie I^2 op een rechte a vormen; deze is dan *singulier* voor de involutie (p^3) en de paren (p', p'') behooren tot een straleninvolutie met middelpunt A; a en A noemen wij *singulier van de eerste orde*. De paren (A, a) zijn blijkbaar *niet* fundamentaal voor de verwantschap (P, p); hun aantal duiden wij aan door α. Als $n=1$ is, zooals voor de involutie van Reye, (zie § 1) dan zijn er slechts singuliere punten en rechten van de eerste orde; immers nu is $n^2-1=0$.

Beschouwen wij thans de krommen ϱ^{n+3} en σ^{n+3} behoorende bij de rechten r en s. Een snijpunt P' van r met σ bepaalt een involutiedriehoek, waarvan een tweede hoekpunt P'' op s ligt; P'' is dus een snijpunt van s met ϱ. Het derde hoekpunt P ligt derhalve op de beide krommen, ϱ en σ. Deze hebben ook het puntenpaar gemeen dat met het punt rs een drietal der (P^3) vormt. De overige snijpunten van ϱ en σ liggen in singuliere punten A en B, want zij behooren ieder tot twee involutiedriehoeken, waarvan de eene een hoekpunt op r, de andere een hoekpunt op s heeft.

Daar de singuliere kromme $(B)^m$ elk der rechten r, s in m punten snijdt, hebben ϱ en σ in B een m-vondig punt. De getallen m moeten dus voldoen aan de betrekking $(n+3)^2=(n+3)+2+\alpha+\Sigma m^2$ of

$$\alpha + \Sigma m^2 = (n+1)(n+4) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Op overeenkomstige wijs komt men tot de betrekking

$$\alpha + \Sigma \mu^2 = (n+1)(n+4) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Uit de vier gevonden betrekkingen [1]) volgt nog

[1]) In mijn verhandeling „*Een quadrupelinvolutie in het platte vlak*". (Deze Verslagen deel XIX, bl. 52) heb ik een (P^3) beschouwd, welke een singulier punt

$$\Sigma m^2 = \Sigma \mu^2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\Sigma (m-1)^2 = \Sigma (\mu-1)^2, \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

dus

$$\Sigma (2m-1) = \Sigma (2\mu-1) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

en

$$\alpha + \Sigma (2m-1) = 5(n+1). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

5. De punten P', P'', waarvan de verbindingslijn ρ door een punt E gaat, liggen op een kromme ε^4, die in E een dubbelpunt heeft, en daar aangeraakt wordt door de rechten EE', EE''.

Is E een singulier punt B, dan bestaat deze kromme blijkbaar uit $(B)^m$ en een kromme van den graad $(4-m)$. Hieruit blijkt, dat m hoogstens *vier* kan zijn. Is $m = 3$, dan ontaardt ε^4 in $(B)^3$ en een *singuliere rechte*.

Door E gaan zes raaklijnen ρ naar ε^4; ieder dezer rechten draagt een coincidentie der involutie (P^3). Zulk een rechte behoort tot een groep der involutie (ρ^3), waarin ρ'' is vereenigd met ρ'. De *coïncidenties* van (ρ^3) omhullen een kromme γ_3 van de *derde klasse*, dualistisch overeenkomende met de kromme γ^3, welke de coïncidenties van (P^3) bevat. Door *complementaire kromme* zullen wij verstaan de omhulde der rechten ρ, die met de coïncidenties der (ρ^3) drietallen vormen. Uit het boven gezegde volgt dus, dat de complementaire kromme der (ρ^3) van de *zesde klasse* is.

Analoog vindt men een *complementaire kromme* van den *zesden* graad, $\varkappa^6$, als meetkundige plaats van de punten P, die de coïncidenties der (P^3) tot drietallen aanvullen. Zij heeft *dubbelpunten* in alle *singuliere punten* van (P^3), want elke kromme $(B)^m$ en elke rechte a draagt twee coïncidenties, die drietallen vormen met het overeenkomstige singuliere punt.

Daar de kromme $(B)^m$ in B een $(m-1)$voudig punt heeft, gaat de coïncidentiekromme γ^{n+1} ook $(m-1)$maal door B. Dus hebben γ^{n+1} en $\varkappa^6$, buiten de punten B nog $6(n+1) - 2\,\Sigma(m-1)$ punten gemeen; maar deze moeten twee aan twee samenvallen in een punt waar de beide krommen elkaar raken, waar dus de drie punten van een groep der (P^3) samengevallen zijn.

Nu is

$$2\sigma = 6(n+1) - 2\,\Sigma(m-1) = 6(n+1) - \Sigma(2m-1) + \beta,$$

als β het aantal punten B aanduidt.

Met behulp van (8) vindt men nu verder

$$2\sigma = (n+1) + \alpha + \beta.$$

---

van de vierde orde en zes singuliere punten van de tweede orde bezit. In overeenstemming met de bovengevonden formules werd daar $n=4$ gevonden.

Stelt nu σ het aantal singuliere punten voor ($\sigma = \alpha + \beta$), dan hebben wij gevonden, dat de involutie (P^3) in het bezit is van

$$\delta = \tfrac{1}{2}(n + 1 + \sigma) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

groepen, waarvan de drie punten P zijn samengevallen.

Blijkbaar is dit tevens het aantal der groepen van (p^3), die uit drie samengevallen rechten bestaan.

Stelt men het aantal singuliere punten van de orde k door σ_k voor, dan volgt uit (2) en (8), daar $m < 4$ is,

$$9\,\sigma_4 + 4\,\sigma_3 + \sigma_2 = n^2 - 1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$7\,\sigma_4 + 5\,\sigma_3 + 3\,\sigma_2 + \sigma_1 = 5\,(n + 1). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Door eliminatie van σ_4 vindt men

$$17\,\sigma_3 + 20\,\sigma_2 + 9\,\sigma_1 = (n + 1)(52 - 7n). \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Hieruit blijkt, dat n hoogstens ZEVEN bedraagt.

6. Wij zullen nu het geval $n=2$ nader beschouwen. Uit $\Sigma\,(m-1)^2 = 3$ volgt terstond, dat (P^3) *drie* singuliere punten der tweede orde $B_k\,(k = 1, 2, 3)$ bezit. De aan hen toegevoegde krommen (B_k) zijn kegelsneden, die involuties (P', P'') bevatten; de rechten p waarop die paren liggen, gaan door een punt C_k.

Analoog volgt uit $\Sigma\,(\mu-1)^2 = 3$ het bestaan van *drie* singuliere rechten der tweede orde b_k; de punten P, die met de paren op b_k involutiedriehoeken vormen, liggen op eene rechte c_k; de zijden dier driehoeken omhullen een kegelsnede $(b_k)^2$.

Uit (8) vindt men verder $\alpha = 6$; er zijn dus *zes* singuliere paren (A, a).

De verwantschap (P, p) is quadratisch; B_k zijn haar fundamentaalpunten, b_k haar fundamentaalrechten.

Aan een willekeurige rechte r wordt een kromme ϱ^5 toegevoegd, welke *dubbelpunten* heeft in de drie punten B en in het door de quadratische verwantschap aan r toegevoegde punt. De paren (P', P'') op deze *quadrinodale* kromme vormen de eenige pareninvolutie, welke op een kromme van het geslacht *twee* kan bestaan; de rechten p omhullen een *kegelsnede* [1]).

Als r een singulier punt A bevat, dan ontaardt ϱ^5 in de rechte a en een ϱ^4; deze zal verder ontaarden, daar ze vier dubbelpunten moet vertoonen, dus uit twee kegelsneden samengesteld is.

Op een *singuliere rechte* a liggen twee coïncidenties der involutie I^2 (P', P''); deze zijn tevens coïncidenties der (P^3). De *coïncidentiekromme* γ is van den *derden graad*, dus moet a nog een coïncidentie

[1]) De quadrinodale krommen ϱ^5 heb ik behandeld in „*Ueber Curven fünfter Ordnung mit vier Doppelpunkten*" (Sitz. ber. der Akad. d. Wiss. in Wien, deel CIV, bl. 46–59).

bevatten. Zij deze $Q' = Q$; Q' vormt nu een involutiedriehoek $\angle$ met A en een punt Q'' van a, maar tevens een $\triangle$ met Q en een buiten a gelegen punt Q^*. Bijgevolg is Q' een singulier punt, en wel een punt B, want de paren A,Q'' en Q,Q^* liggen niet in één rechte.

De bij a behoorende kromme ϱ^5 bestaat nu vooreerst uit a zelf en een kegelsnede $(B)^2$; de aanvullingskromme moet ook afkomstig zijn van singuliere punten. Op a ligt geen tweede punt B, want deze rechte zou dan vier punten der coïncidentiekromme bevatten. Bijgevolg liggen op a nog twee singuliere punten der eerste orde, A^* en A^{**}. Elke *singuliere rechte* a bevat dus *twee* punten A en *een* punt B. Snijdt a^* de rechte a in S, dan vormen A^* en S een paar der op a gelegen involutie, zoodat AA^*S een involutiedriehoek is. Derhalve is A het snijpunt der singuliere rechten a^*, a^{**}.

7. De verbindingslijn van twee singuliere punten A_k en A_l is niet altoos een singuliere rechte a. Stel, dat A_l op a_k ligt; A_k vormt dan met A_l en een ander punt Q van a_k een driehoek $\angle$, zoodat A_kQ de rechte a_l is. Als A_l op a_k ligt, gaat a_l dus door A_k.

Beschouwen wij nu de rechte, die de bij B_1 en B_2 behoorende involutiecentra C_1 en C_2 verbindt. Zij bevat een puntenpaar dat met B_1 een drietal vormt, en een paar, dat door B_2 tot een drietal wordt aangevuld. Hieruit volgt, dat zij een *singuliere rechte* b is; wij noemen haar b_3. De bij haar behoorende involutieas c_3 is blijkbaar de rechte B_1B_2; de drie rechten c vormen den driehoek $B_1B_2B_3$.

In de transformatie (P,P') komt c_3 overeen met het samenstel van b_3 en de kegelsneden $(B)^2$, $(B_2)^2$. Met γ_3 heeft zij de in B_1 en B_2 gelegen coïncidenties gemeen; haar derde snijpunt met γ^3 ligt blijkbaar in b_3c_3. De singuliere rechte b_3 wordt door (P,P') omgezet in een figuur van den vijfden graad; daartoe behoort b_3 zelf en de rechte c_3 tweemaal. Daar op b_3 geen punt B ligt, moet zij *twee* punten A verbinden; de overeenkomstige rechten a vormen de aanvullende figuur.

De kegelsnede $(B_1)^2$ heeft met γ^3 gemeen de beide coïncidenties der op haar gelegen I^2 en de in B gelegen coïncidentie der (I^3). Daar zij blijkbaar geen coïncidentie van een andere I^2 kan bevatten, moet zij door B_2 en B_3 gaan, terwijl zij γ^3 in B_1 aanraakt.

8. Een kegelsnede wordt door (P,P') omgezet in een figuur van den tienden graad. Voor de kegelsnede $(B_1)^2$ bestaat deze uit tweemaal $(B_1)^2$ zelf, de kegelsneden $(B_2)^2$, $(B_3)^2$ en twee rechten a; zij draagt dus *twee* punten A, die wij door A_1 en $A_1{}^*$ zullen aanwijzen.

Daar deze punten ieder met B_1 en een ander punt van $(B_1)^2$ een involutiedriehoek vormen, gaan de rechten a_1 en a_1^* door B_1.

Analoog zullen wij de singuliere rechten, die in B_2 en in B_3 samenkomen, door a_2, a_2^* en a_3, a_3^* aanduiden; de punten A_2 en A_2^* liggen dan op $(B_2)^2$; A_3 en A_3^* op $(B_3)^2$.

Op a_1 liggen nog twee punten A; een van hen behoort tot $(B_2)^2$, het andere tot $(B_3)^2$; wij kunnen ze dus door A_2^* en A_3^* aanwijzen.

Handelen wij analoog met de overige punten A en rechten a, dan gaan de zijden a_1, a_2, a_3 van den driehoek $A_1^*A_2^*A_3^*$ door B_1, B_2, B_3 en geldt hetzelfde omtrent de zijden a_1^*, a_2^*, a_3^* van den driehoek $A_1A_2A_3$.

In verband met de symmetrie, welke met de quadratische verwantschap (P,p) verbonden is, bevatten de rechten b_1, b_2, b_3 resp. de paren A_1, A_1^*; A_2, A_2^*; A_3, A_3^*. De driehoek der rechten b heeft C_1, C_2, C_3 tot hoekpunten; analoog zijn c_1, c_2, c_3 de zijden van B_1, B_2, B_3.

De *zes* punten A en de *drie* punten B vormen met de *zes* rechten a een *configuratie* $(9_2, 6_3)$ B [1]), de punten A met de rechten a en de rechten b de hiermee duaal verwante *configuratie* $(6_3, 9_2)$ B.

9. Dat de hierboven besproken involutie (P^3) bestaat, kan als volgt worden aangetoond.

Wij beschouwen de *congruentie* gevormd door de kubische ruimtekrommen q^3, welke door *twee* gegeven punten G, G^* gaan en *drie* gegeven rechten g_1, g_2, g_3 tot bisecanten hebben [2]). Door h_{kl} en h^*_{kl} duiden wij de transversalen van g_k, g_l aan, die men uit G en G^* kan trekken.

Beschouwen wij nu het net van kubische oppervlakken Ψ^3, die door g_1, g_2, g_3 en G^* gaan, en in G een kegelpunt hebben. De basis van dit net bestaat uit de 6 rechten $g_1, g_2, g_3, h_{12}, h_{23}, h_{31}$; deze vormen een ontaarde ruimtekromme van den 6^{en} graad met 7 schijnbare dubbelpunten. Elke twee Ψ^3 hebben nog een kubische ruimtekromme gemeen, welke door G en G^* gaat en elk der rechten g_k tweemaal ontmoet; deze krommen φ^3 vormen dus de bovenbedoelde congruentie.

Door een willekeurig punt gaat een bundel (Ψ^3), dus één q^3. Op een willekeurige rechte l bepaalt het net een kubische involutie van den tweeden rang; door de neutrale punten dezer I^2_3 gaat een kromme q^3 die l tot bisecante heeft. De congruentie $[q^3]$ is dus *bilineair*.

---

[1]) Een configuratie $(9_2, 6_3)$ A bestaat uit twee drietallen van rechten p_1, p_2, p_3; q_1, q_2, q_3 en de 9 punten $(p_k q_l)$.

[2]) Deze congruentie is, langs analytischen weg, uitvoerig onderzocht door M. Stuyvaert („*Etude de quelques surfaces algébriques* . . . ." Dissertation inaugurale Gand, Hoste, 1902).

Door een punt S van g_1 gaan ∞^1 krommen q^3; zij liggen op de hyperboloïde H^2, welke door S, G, G^*, g_2, g_3 bepaald wordt. Alle op H^2 gelegen krommen φ^3 gaan tevens door het punt S', waarin H^2 nog door g_1 gesneden wordt.

Tot $[\varphi^3]$ behoort de figuur gevormd door h_{12} en een kegelsnede van den bundel, die in het vlak $(G^* g_3)$ door de doorgangen van g_1, g_2, h_{12} en het punt G^* bepaald is. Er zijn blijkbaar nog 5 analoge bundels van kegelsneden.

Beschouwen wij nu het oppervlak A gevormd door de q^3, die de rechte l ontmoeten. Door elk der beide snijpunten van l en H^2 gaat een φ^3, die g_1 in S snijdt. Hieruit volgt, dat de drie rechten g_k dubbellijnen zijn van A. De rechten h_{kl}, h^*_{kl} liggen op A, want l ontmoet b.v. een kegelsnede van den in het vlak $(G^* g_3)$ aangewezen bundel, en deze vormt met h_{12} een q^3.

Wij bepalen den graad van A door na te gaan, waaruit de doorsnede met het vlak $(G g_1)$ bestaat. Hiertoe behooren 1) de dubbel te tellen rechte g_1, 2) de kegelsnede in dat vlak, welke op l rust en door $h_{23}{}^*$ tot een φ^3 wordt aangevuld, 3) de rechten h_{12} en h_{13}, die bestanddeelen zijn van twee ontaarde q^3, waarvan de kegelsnede op l rust. Hieruit blijkt, dat A van den *zesden graad* is.

10. Wordt de congruentie $[q^3]$ met een vlak q gesneden, dan ontstaat een kubische involutie (P^3), welke de doorgangen der rechten g_k, h_{kl} en $h_{kl}{}^*$ tot singuliere punten heeft. Met den doorgang B_k van g_k komen n.l. overeen de doorgangen der q^3, welke q reeds in B_k snijden; zij liggen, zooals we zagen, op den doorgang $(B_k)^2$ der bij B_k behoorende hyperboloïde H. Met den doorgang A_1 van h_{23} komt overeen de I^2 op den doorgang a_1 van het vlak $(G^* g_1)$, afkomstig van den kegelsnedenbundel in dat vlak, enz.

Op $(B_1)^2$ liggen de doorgangen van g_1, g_2, g_3, h_{23} en $h_{23}{}^*$, d.w.z. de punten B_1, B_2, B_3, A_1 en $A_1{}^*$; op den doorgang a_1 van het vlak $(G^* g_1)$ vinden wij de doorgangen B_1, $A_3{}^*$ en $A_2{}^*$ van $g_1, h_{12}{}^*$ en $h_{13}{}^*$.

Met de punten P van de in q gelegen rechte l komen overeen de puntenparen P', P'' gelegen op de kromme van den vijfden graad, welke q nog gemeen heeft met het oppervlak A^6; deze kromme gaat door de punten A_k, $A_k{}^*$ en heeft de punten B_k tot dubbelpunten.

Wij vinden dus een kubische involutie, die dezelfde eigenschappen bezit als de voorheen beschouwde kubische involutie (P^3).

11. Wij zullen nu nog het geval beschouwen, dat het vlak q gelegd wordt door een rechte c, die op g_1, g_2, g_3 rust, en deze rechte in de punten B_1, B_2, B_3 snijdt. De drie door deze punten bepaalde hyper-

boloïden H hebben de rechte c gemeen benevens een kegelsnede q^2 door G, G^*, welke op c, g_1, g_2 en g_3 rust, en met c een kromme der $[q^3]$ vormt. Immers de kegelsneden door G, G^*, die g_1, g_2, g_3 snijden, vormen een oppervlak van den vierden graad, dat door c in een niet op een der rechten g gelegen punt wordt gesneden. De drie genoemde hyperboloïden snijden q volgens drie rechten b_1, b_2, b_3, welke samenkomen in het niet op c gelegen punt C, waar q^2 het vlak φ opnieuw snijdt.

De krommen $[q^3]$ welke door B_1 gaan, ontmoeten φ in de puntenparen P', P'' van een involutie op b_1. Dus zijn B_k thans *singuliere punten* van de *eerste orde*. Ook C is nu een *singulier punt*, want de figuur (q^2, c) heeft met φ alle punten van c gemeen, zoodat met het punt C elk paar van c overeenkomt.

De kegelsnede $(B_1)^2$ van het algemeene geval is hier vervangen door het lijnenpaar (b_1, c); op b_1 liggen nu de singuliere punten A_1, A_1^*.

De singuliere punten en rechten vormen nu een configuratie $(10_3, 10_3)$, en wel de bekende cf. van Desargues. Immers in den driestraal b_1, b_2, b_3, die C tot middelpunt heeft, zijn de driehoeken $A_1 A_2 A_3$ en $A_1^* A_2^* A_3^*$ beschreven, waarvan de paren overeenkomstige zijden a_1^*, a_1; a_2^*, a_2; a_3^*, a_3 in de collineaire punten B_1, B_2, B_3 samenkomen.

Van de kromme ϱ^5, die in het algemeene geval met een rechte r overeenkomt, valt nu de rechte c af; in verband hiermee gaat de *coincidentiekromme* γ^3 over in een *kegelsnede*.

Op de ϱ^4 met één dubbelpunt D, die thans aan r is toegevoegd, bestaat slechts één pareninvolutie; de punten P', P'' die met de punten van r involutiedriehoeken vormen, liggen dus op rechten p door D; dus $n = 1$.

Van de (P^3), welke door Reye werd beschreven, verschilt deze involutie slechts hierin, dat met het singuliere punt C niet de paren van een I^2 op c overeenkomen, daar *alle* punten van c aan C zijn toegevoegd.

12. Een andere (P^3), die in dit opzicht van de involutie van Reye verschilt, vindt men als volgt. Wij beschouwen twee bundels van kegelsneden, die een gemeenschappelijk basispunt E hebben; de overige basispunten noemen wij F_1, F_2, F_3 en G_1, G_2, G_3. Brengt men elke kegelsnede door E, F_k tot doorsnijding met elke kegelsnede door E, G_k, dan verkrijgt men een (P^3), die in E een singulier punt van de vierde orde, in F_k, G_k singuliere punten van de tweede orde bezit.[1])

[1]) Zie mijn boven aangehaald opstel in deel XIX dezer Verslagen (bl. 60 en 61). De notatie is hier gewijzigd.

Liggen evenwel de punten G_k op de stralen EF_k, dan hebben de ontaarde kegelsneden (EF_1, F_2F_3) en (EG_1, G_2G_3) de rechte $h_1 = F_1G_1$ en het punt $H_1 = (F_2F_3, G_2G_3)$ gemeen; nu is H_1 een singulier punt, dat met *alle* punten van h_1 overeenkomt, dus in hetzelfde geval verkeert als het bovengenoemde punt C. En nu zijn er nog twee dergelijke punten, $H_2 = (F_1F_3, G_1G_3)$ en $H_3 = (F_1F_2, G_1G_2)$.

Terwijl, bij willekeurige ligging der punten F en G, met een rechte r overeenkomt een ϱ^7, die viermaal door E en tweemaal door F_k, G_k gaat, ontaardt deze kromme thans in de drie rechten $h_k = F_kG_k$ en een ϱ^4, die een dubbelpunt heeft in het derde hoekpunt D van den involutiedriehoek, waarvan r een zijde is. Op deze ϱ^4 liggen P' en P'' nu weer collineair met D, zoodat $n = 1$ is.

Plaatst men G_1 op EF_1 en G_2 op EF_2, dan vindt men een bijzonder geval van een (P^3), waar $n = 2$ is. De kromme ϱ^7 verliest nu alleen de rechte stukken h_1 en h_2, wordt dus een ϱ^5, die dubbelpunten heeft in E, F_3, G_3 en D; op deze quadrinodale ϱ^5 vormen (P', P'') weer de pareninvolutie, zoodat $n = 2$ blijkt te zijn. De singuliere punten der tweede orde zijn E, F_3, G_3, de singuliere punten der eerste orde zijn $F_1, F_2, G_1, G_2, H_1, H_2$; maar de laatste twee zijn resp. aan *alle* punten van h_1 en h_2 toegevoegd, terwijl met elk der eerste vier een quadratische involutie overeenstemt.

13. In het geval $n = 3$ hebben wij de betrekkingen

$$\Sigma (m-1)^2 = 8 \quad \text{en} \quad a + \Sigma m^2 = 28.$$

Aan de eerste kan op drie wijzen voldaan worden, want

$$8 = 2 \times 2^2 = 2^2 + 4 \times 1^2 = 8 \times 1^2.$$

Maar de eerste oplossing moet terstond ter zijde gesteld worden. Immers, door (P, P') wordt een rechte r omgezet in een ϱ^6; voor de verbindingslijn van twee singuliere punten der 3de orde zou ϱ^6 de beide overeenkomstige krommen $(B)^3$ tot bestanddeelen hebben; maar dan zou er geen figuur zijn, die overeenkwam met de overige punten der bedoelde rechte.

Ook de derde oplossing moet verworpen worden, want voor 8 singuliere punten der tweede orde zou men hebben $a + 8 \times 2^2 = 28$, dus $a = -4$.

Dus blijft over voor nader onderzoek het samenstel van *een* singulier punt van de 3de orde en *vier* singuliere punten van de 2de orde; wij zullen ze door C en $B_k (k = 1,2,3,4)$ aanduiden. Daarbij komen dan nog *drie* singuliere punten der eerste orde A_k.

Verder zijn er dan *drie* singuliere rechten der 1ste orde, a_k, *vier* singuliere rechten der tweede orde en *een* singuliere rechte der derde orde.

De bij C behoorende kromme $(C)^3$ heeft in C een dubbelpunt, dat tevens dubbelpunt is van de coïncidentiekromme γ^4. De beide krommen hebben in C zes punten gemeen; dus ook zes punten buiten C; daartoe behooren de beide coïncidenties der op $(C)^3$ gelegen I^2; de overige vier kunnen slechts in de punten B liggen.

Daar $(C)^3$ deel uitmaakt van de bij C behoorende kromme ε^4 (§ 5), gaat door C een singuliere rechte a_1. Met γ^4 heeft a_1 gemeen de coïncidenties der op haar gelegen I^2 en de beide in C' gelegen coïncidenties; derhalve kan a_1 geen der punten B bevatten. Nu wordt zij door de transformatie (P,P') omgezet in een figuur van den 6^{en} graad, waarvan $(C)^3$ en a_1 zelf deel uitmaken; deze bestaat dus verder uit de singuliere rechten a_2 en a_3, behoorende bij twee op a_1 gelegen singuliere punten A_2, A_3.

De singuliere rechte a_2 wordt door (P,P') omgezet in a_2 en een figuur van den 5^{en} graad, afkomstig van singuliere punten op die rechte. Daar a_2 niet door C' gaat, en zij, behalve de coïncidenties der op haar gelegen I^2, nog twee coïncidenties moet bevatten, die slechts in punten B kunnen liggen, besluiten wij dat zij twee punten B_1, B_2 en het punt A_1 draagt. Hieruit volgt dan terstond, dat a_3 ook door A_1 gaat en de punten B_3, B_4 bevat.

Wij beschouwen C, B_1, B_2, A_3 als basispunten van een bundel (φ^2) van kegelsneden, C, B_3, B_4, A_2 als basispunten van een tweeden bundel (ψ^2). Snijdt men elke φ^2 met elke ψ^2, dan ontstaat een (P^3), die singuliere punten heeft in C, B_k, A_k (zie § 12). Wordt aan elke φ^2 toegevoegd de ψ^2, die haar in C aanraakt, dan brengen de daardoor projectief gemaakte bundels de figuur $(C)^3 + a_1$ voort; hieruit blijkt, dat $(C)^3$ niet alleen de punten B_k maar ook het singuliere punt $A_1 = (B_1B_2, B_3B_4)$ bevat.

Nu is gemakkelijk in te zien, dat A_3B_1, A_3B_2, A_2B_3 en A_2B_4 de singuliere rechten der 2de orde zijn. Immers, de door A_3B_1 en CB_2 gevormde φ^2 wordt door (ψ^2) gesneden volgens een I^2 op A_3B_1 en een puntenreeks (P) op CB_2; dus is CB_2 de as der involutie (p',p'') behoorende bij A_3B_1.

Daar de assen der involuties (p', p''), die bepaald worden door de vier singuliere rechten der 2de orde, door één punt, C, gaan, zullen, analoog, de centra der op de kegelsneden $(B_k)^2$ gelegen involuties (P', P'') collineair zijn.

De rechte, waarop zij liggen, bevat vier paren (P', P''), die ieder met een der punten B_k een involutiedriehoek vormen; wij besluiten hieruit dat zij de singuliere rechte der 3^{e} orde is, welke (p^3) moet hebben.

14. Zij nu $n = 4$. Daar met een rechte r een ϱ^7 moet overeenkomen, kan naast een singulier punt van de 4de orde $S^{(4)}$ geen singulier punt van de 3de orde $S^{(3)}$ voorkomen (zie § 13). Een eenvoudig onderzoek doet zien, dat er slechts twee gevallen mogelijk zijn, en wel (1) *een* punt $S^{(4)}$ met *zes* punten $S^{(2)}$ of (2) *drie* punten $S^{(3)}$, met *drie* punten $S^{(2)}$ en *een* punt $S^{(1)}$.

Het *eerste geval* blijkt bij nader onderzoek verwezenlijkt te worden door de (F^3), die in het begin van § 12 werd genoemd. [1]) Bij het singuliere punt der 4de orde, E, behoort een rationale $(E)^4$, die ook door de overige singuliere punten F_k, G_k $(k = 1, 2, 3)$ gaat. Singuliere rechten der 2de orde zijn F_kF_l en G_kG_l; de daarbij behoorende assen van involuties (p', p'') vinden wij in EF_m en EG_m.

Daar deze zes assen in E samenkomen, zal de singuliere rechte van de 4de orde de centra bevatten van de involuties I^2 op de kegelsneden $(F_k)^2$, $(G_k)^2$.

In het *tweede geval* zijn er *drie* singuliere punten $C_k^{(3)}$, *drie* punten $B_k^{(2)}$, *een* punt A, en, analoog, *drie* rechten $c_k^{(3)}$, *drie* rechten $b_k^{(2)}$ *een* rechte a.

Met de coïncidentiekromme γ^5, die dubbelpunten in C_k bezit, heeft $(C_1)^3$ de 2 coïncidenties der op haar gelegen I^2 en 6 punten in C_1 gemeen; de overige 7 snijpunten moeten in singuliere punten liggen; bijgevolg gaat $(C_1)^3$ ook door C_2, C_3 en B_k.

Op $(C_k)^3$ ligt dus een punt P, dat een Δ vormt met C_k en B_1; derhalve gaat $(B_1)^2$ door C_k.

De rechte a wordt door (P, P') omgezet in zichzelf en een figuur van den 6^{en} graad, dus of in de drie kegelsneden $(B_k)^2$ of in twee krommen $(C_k)^3$. Maar de tweede onderstelling vervalt omdat a dan 6 coïncidenties zou bevatten, twee van haar I^2 en vier in de beide punten C. Dus liggen de punten B_1, B_2, B_3 op de singuliere rechte a.

Analoog komen de singuliere rechten b_1, b_2, b_3 in A samen.

Elke singuliere rechte c_k gaat door een punt C_k en vult $(C_k)^3$ tot een ε^4 aan.

De bij c_1 behoorende kromme der 3^e klasse $(c_1)_3$ heeft c_2, c_3, b_k tot raaklijnen (en c_1 tot dubbelraaklijn).

De kromme $(b_1)_2$ raakt de drie c_k (en b_1) aan.

Met een kegelsnede komt in de verwantschap (P, P') een kromme van den graad 14 overeen; deze bestaat voor de kegelsnede β_3^2 door C_1, C_2, C_3, B_1, B_2 uit de drie krommen $(C_k)^3$, uit $(B_1)^2$, $(B_2)^2$ en een singuliere rechte. Daar β_3^2 de involutiekromme is van de involutie (p', p''), welke door die rechte bepaald wordt, is deze een singuliere rechte der 3^e orde, dus een rechte c.

[1]) Zie ook mijn boven aangehaalde verhandeling in deel XIX, bl. 60, 61.

15. Voor $n = 5$ levert nader onderzoek slechts een (P^3) met *zes* singuliere punten der 3e orde en even zoovele singuliere rechten der 3e orde. Door elk dier punten C_k gaat een dier rechten, c_k. Combinatie van de kromme $(C_k)^3$ met de kromme γ^6 doet inzien, dat de eerste kromme ook door de overige punten C gaat.

Met de kegelsnede γ_6^2 door C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 komt overeen een figuur van den 16den graad, samengesteld uit de 5 krommen $(C_k)^3$, $k = 1, \ldots 6$, en een singulier rechte, c_6. Dus is γ_6^2 de bij c_6 behoorende involutiekromme.

Deze (P^3) kan voortgebracht worden door een *net* van *kubische krommen* met basispunten C_k. Alle door een punt P bepaalde krommen vormen een bundel, waarvan de ontbrekende basispunten met P een drietal der involutie [1]) vormen.

16. Voor $n = 6$ vindt men als eenige oplossing der betrekkingen (10) en (11) $\sigma_4 = 3$, $\sigma_3 = 2$, $\sigma_1 = 4$. Maar deze is te verwerpen. Want een kegelsnede zou door (P, P') moeten omgezet worden in een figuur van den 18den graad. Met de kegelsnede door 3 punten $B^{(4)}$ en 2 punten $B^{(3)}$ zou overeenkomen het samenstel van 3 krommen $(B)^4$ en 2 krommen $(B)^3$, hetwelk reeds van den 18den graad is; dan zou er dus geen figuur zijn overeenkomende met de overige punten dier kegelsnede.

Voor $n = 7$ wordt in het geheel geen oplossing gevonden.

De verkregen uitkomsten zijn vereenigd in de volgende tabel

n	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ
1	10				10
2	6	3			9
3	3	4	1		8
4		6		1	7
4	1	3	3		7
5			6		6

Uit de betrekking (9) volgt nog $\sigma = 6$. In alle (P^3) komen dus *zes* groepen voor, waarvan de drie punten P in *een* zijn samengevallen; in de bijbehoorende (p^3) *zes* groepen met vereenigde rechten p.

[1]) Deze (P^3) is een vlakke doorsnede van een door Veneroni (Rend. Palermo, XVI, 210) aangewezen en door Stuyvaert (Bull. Acad. Belgique, 1907, p. 470) uitvoerig behandelde bilineaire congruentie van kubische ruimtekrommen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag.*" (*Vervolg*).

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

8. *De gedaante der functie* $b = f(v)$. Nadat wij alzoo in het voorgaande [1]) eenige betrekkingen hebben afgeleid, waardoor alle kritische grootheden worden uitgedrukt in de eene grootheid γ, de gereduceerde richtingscoëfficient van de z.g. „rechte middellijn", zullen wij thans nagaan, welke vormen $b = f(v)$ al of niet aan de gevonden betrekkingen voldoen.

Deze betrekkingen, waaruit de tabel op p. 804 l.c. is berekend, zijn de volgende. [Zie ook l.c. p. 803 de formules (14) en (21)].

$$\left.\begin{aligned} z = \frac{b_k}{v_0} = 2\gamma \quad ; \quad r = \frac{v_k}{b_k} = \frac{1+\gamma}{\gamma} \quad ; \quad s' = \frac{v_k}{v_0} = 2(1+\gamma) \\ s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8\gamma}{1+\gamma} \quad ; \quad \frac{s'}{s} = \frac{(1+\gamma)^2}{4\gamma} \quad ; \quad \lambda = \frac{27\gamma^2}{(1+\gamma)^3(8\gamma-1)} \end{aligned}\right\} . \quad (22)$$

Hierin is λ de factor in

$$RT_k = \frac{8}{27}\lambda_1 \frac{a}{b_k} \quad ; \quad p_k = \frac{1}{27}\lambda_2 \frac{a}{b_k^2} ,$$

waarbij $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ werd gesteld. De gevonden waarden van λ_1 en λ_2 bleken nl. niet te verschillen, terwijl λ steeds dicht in de nabijheid van de eenheid is. Terwijl γ varieert van 0,9 bij „gewone" stoffen tot 0,5 bij „ideale" stoffen, beweegt λ zich slechts tusschen de waarden 0,98 en 1.

Verder vonden wij:

$$\left.\begin{aligned} f'' = \frac{f'}{1+q} = 8\gamma \quad ; \quad b'_k = \frac{(2\gamma-1)^2}{4\gamma(\gamma+1)} \quad ; \quad 1 - b'_k = \frac{8\gamma-1}{4\gamma(\gamma+1)} \\ -\beta''_k = -\frac{v_k b''_k}{1-b'_k} = \frac{f'-4}{f'} = \frac{2\gamma-1}{2\gamma} \end{aligned}\right\} . \quad (23)$$

Hierin is $q = \frac{r}{r-1}\beta'_t$, waarin $\beta'_t = \frac{T_k}{v_k}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_k$. Wij zagen dat β'_t meestal uiterst gering is.

Wij merken nog op, dat de betrekkingen voor b'_k en b''_k ook aldus kunnen worden geschreven:

$$b'_k = \frac{(b_k - v_0)^2}{b_k v_k} \quad ; \quad -b''_k = \frac{b_k - v_0}{b_k v_k}(1 - b'_k) , \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

[1]) Deze Verslagen van 12 Februari, p. 793—807.

waardoor wij in staat zijn iets te weten te komen aangaande het verloop der functie $b = f(v)$. Ter wille der nauwkeurigheid is in de bovenstaande formules overal de oorspronkelijke v_0 geschreven, en niet de daaraan gelijkgestelde b_0. Die grootheid v_0 is nl. het uit de vergelijking der rechte middellijn geëxtrapoleerde vloeistofvolume bij $T = 0$. Uit $^1/_2 (d_1 + d_2) - 1 = \gamma (1 - m)$ volgt nl., wanneer $d_2 = 0$ en $m = 0$ is, dat de gereduceerde grensdichtheid $(d_1)_0$, d.w.z. $v_k : v_0$, $= s' = 2 (1 + \gamma)$ wordt. Het is deze v_0, welke in de bovenstaande betrekkingen voorkomt.

Op grond nu van het feit dat wanneer de aan dit grensvolume v_0 beantwoordende grenswaarde van b, d.w.z. b_0, verschillend van v_0 wordt aangenomen, alsdan zeer ingewikkelde, zoo niet onmogelijke uitkomsten aangaande $b = f(v)$ worden verkregen — terwijl de aanname $b_0 = v_0$ tot betrekkelijk eenvoudige uitkomsten leidt, heeft mij doen besluiten b_0 met v_0 te identificeeren. Wij nemen dus aan, dat bij de grenswaarde van v bij $T = 0$ (berekend uit de formule der rechte middellijn) tevens $b = v$ is, en dus ook $p = \infty$. Wat wij derhalve in het vervolg v_0 en b_0 noemen, is hetzelfde wat VAN DER WAALS onder v_{lim} en b_{lim} verstaat [1]) — met dit onderscheid evenwel dat $\left(\frac{db}{dv}\right)_0$ *niet* $= 1$, maar steeds veel kleiner dan 1 en zelfs (bij $\gamma = ^1/_2$) $= 0$ zal blijken te zijn. Dat dit laatste inderdaad het geval is, volgt ook hieruit, dat in het grensgeval $\gamma = ^1/_2$ (ideale stoffen), waar dus $b_g = b_0$ is, en het verloop der functie $b = f(v)$ door een *rechte lijn* evenwijdig aan de v-as wordt voorgesteld, noodzakelijk $b'_0 = 0$ moet wezen.

Gaan wij er thans toe over de gedaante der functie $b = f(v)$ vast te stellen. Volgens hetgeen in § 1 der voorgaande verhandeling is opgemerkt, beschouwen wij de verandering van b met het volume geheel als een *schijnverandering*, en wel hoofdzakelijk op grond der gezamentlijke werking van twee invloeden: de vermindering van den factor 4 in $b_g = 4m$ (m = kernvolume der moleculen) tot ongeveer $2m$ bij b_0 — althans bij de gewone temperaturen; èn de daarbij gelijktijdig optredende invloed van tijdelijke moleculopeenhoopingen (schijnassociatie). Deze beide invloeden zullen de grootheid b in $v - b$ van $4m$ tot ongeveer $2m$ doen verminderen.

Maar bij zeer lage temperaturen, waarbij b_g steeds meer tot b_0 zal naderen (zie § 7 l.c.), totdat bij $T = 0$ $b_g = b_0$ zou zijn, vervalt

[1]) Verslag van 13 Maart 1913, p. 1075, 1e helft; p. 1082 en p. 1085 onder; waar overal $v_{lim} = b_{lim}$ wordt aangenomen. Op p. 1081 onder wordt ook $v_{lim} = v_0$ (uit de rechte diameter) gesteld. Onze v_0 en b_0 zijn dus volmaakt dezelfde grootheden als de v_{lim} en b_{lim} van v. d. W.

die veranderlijkheid — en de vraag rijst hoe dit mogelijk is. Verheft $b_0 = 2m$ zich dan tot $b_g = 4m$, of daalt $b_g = 4m$ tot $b_0 = 2m$? Het eerste is in strijd met de experimenteele uitkomst dat b_g, en dus ook b *afneemt* bij temperatuursverlaging; het laatste schijnt in strijd met de theoretische uitkomst dat bij oneindig groot volume b_g altijd $= 4m$ moet wezen, en dus onmogelijk — al is de temperatuur ook nog zoo laag — de waarde $2m$ kan aannemen.

Toch is dit laatste de eenig mogelijke onderstelling. Wij komen daarop aan het eind van dit stuk nog terug, en zullen dan een onderstelling opperen welke ter verklaring van dit schijnbaar zoo zonderling gedrag kan worden aangevoerd.

9. Beschouwen wij eerst de vormen, welke misschien het meest voor de hand liggen, maar die aan de vergelijkingen (24), in verband met de convergentie tot b_0 en v_0, niet *kunnen* voldoen.

Stelt men algemeen:

$$b = b_g - \alpha f\left(\frac{v}{\beta}\right), \quad \ldots\ldots\ldots \quad (a)$$

waarin $f(v)$ zoodanig is, dat deze functie $= 0$ wordt voor $v = \infty$, en toeneemt met afnemende v, dan is dus

$$b_k = b_g - \alpha f\left(\frac{v_k}{\beta}\right),$$

derhalve ook

$$b = b_g - (b_g - b_k)\frac{f(v)}{f(v_k)}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (b)$$

wanneer wij ter afkorting voor $f\left(\frac{v}{\beta}\right)$ eenvoudig schrijven $f(v)$.

Hieruit volgt:

$$b' = -\frac{b_g - b_k}{\beta}\frac{f'(v)}{f(v_k)} \quad ; \quad b'' = -\frac{b_g - b_k}{\beta^2}\frac{f''(v)}{f(v_k)},$$

derhalve

$$b'_k = \frac{b_g - b_k}{\beta}\frac{-f'(v_k)}{f(v_k)} \quad ; \quad -b''_k = \frac{b_g - b_k}{\beta^2}\frac{f''(v_k)}{f(v_k)},$$

alzoo

$$\frac{-b''_k}{b'_k} = \frac{1}{\beta}\frac{f''(v_k)}{-f'(v_k)}.$$

Maar aangezien volgens (24) ook

$$\frac{-b''_k}{b'_k} = \frac{1 - b'_k}{b_k - b_0}$$

is, zoo moet noodzakelijk

$$\beta = \frac{b_k - b_0}{1 - b'_k} \cdot \frac{f''(v_k)}{-f'(v_k)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

zijn. Daardoor wordt

$$b'_k = \frac{b_g - b_k}{b_k - b_0}(1 - b'_k) \frac{(-f'(v_k))^2 : f''(v_k)}{f(v_k)},$$

waaruit voor de verhouding $(b_g - b_k) : (b_k - b_0)$ volgt:

$$\frac{b_g - b_k}{b_k - b_0} = \frac{b'_k}{1 - b'_k} \cdot \frac{f(v_k)}{(-f'(v_k))^2 : f''(v_k)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (d)$$

De vergelijking (b), geschreven in den vorm

$$b - b_k = (b_g - b_k)\left(1 - \frac{f(v)}{f(v_k)}\right),$$

wordt alsnu:

$$b - b_k = (b_k - b_0) \frac{b'_k}{1 - b'_k} \cdot \frac{f(v_k) - f(v)}{(-f'(v_k))^2 : f''(v_k)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (e)$$

waarin b'_k gegeven is door (24).

Eerste Voorbeeld.

$$f(v) = e^{-v/\beta}.$$

Dan is $f'(v) = \partial f(v : \beta) : \partial(v : \beta) = -e^{-v/\beta}$, en $f''(v) = e^{-v/\beta}$, zoodat wij verkrijgen:

$$b - b_k = (b_k - b_0) \frac{b'_k}{1 - b'_k} \cdot \frac{e^{-v_k/\beta} - e^{-v/\beta}}{e^{-v_k/\beta}},$$

aangezien $(-f'(v_k))^2 : f''(v_k) = e^{-v_k/\beta}$ is.

Wij verkrijgen dus:

$$b - b_k = (b_k - b_0) \frac{b'_k}{1 - b'_k} \left[1 - e^{\frac{v_k - v}{b_k - b_0}(1 - b'_k)}\right], \quad . \quad (25)$$

daar β volgens $(c) = (b_k - b_0) : (1 - b'_k)$ is.

Maar de betrekking (25) — die natuurlijk in de nabijheid van het kritische punt volkomen nauwkeurig voldoet aan de voorwaarden: 1e dat bij $v = \infty$ de waarde van b in verband met (d) behoorlijk b_g wordt, en 2e dat de vergelijking bij v_k voor b'_k en b''_k de door (24) bepaalde waarden geeft — faalt geheel in de nabijheid van v_0. Immers zij moet daar ook voldoen bij *kleine* waarden van $b_k - b_0$, wanneer γ dicht bij $^1/_2$ is (ideale stoffen). Nu wordt in dat geval met $b'_k = (b_k - b_0)^2 : b_k v_k$ (zie (24)). en met inachtneming van de omstandigheid dat door het 0 worden van b'_k voor $1 - b'_k$ de eenheid mag geschreven worden. bij $v = v_0$, $b = b_0$:

$$\frac{b_k - b_0}{b_k - b_0} = \frac{(b_k - b_0)^2}{b_k v_k} e^{\frac{v_k - v_0}{b_k - b_0}},$$

waarbij binnen [ ] 1 is weggelaten tegenover de oneindig groote waarde der exponentieele grootheid. Maar nu is het eerste lid dezer vergelijking $= 1$, terwijl het tweede lid $= 0 \times e^{\infty}$ wordt, derhalve tot ∞ nadert. Eerst wanneer $v_k - v_0$ van de orde $b_k - b_0$ zou zijn, waardoor de exponentieele grootheid van de orde $b_k v_k : (b_k - b_0)^2$ kon worden gemaakt, zoude aan bovenstaande vergelijking kunnen worden voldaan. Maar alsdan zou v_0 in de nabijheid van v_k komen te vallen, wanneer $b_k - b_0$ tot 0, d. w. z. γ tot $^1/_2$ nadert, en dit is onmogelijk.

Het is uit een grafische voorstelling dan ook gemakkelijk te zien, dat de aangegeven $f(v)$ reeds spoedig voorbij v_k de v-as snijdt, waardoor b tot negatieve waarden overgaat, zoodat van een convergentie tot het punt v_0, b_0 geen sprake kan zijn.

En hieraan is, zooals gemakkelijk is in te zien, niets te veranderen door veranderingen in den vorm der gekozen exponentieele functie. Ook de functie van Kamerlingh Onnes, n.l.

$$b = b_g - (b_g - b_0) e^{-\alpha(v - v_0)},$$

voerende na substitutie van v_k en b_k, waardoor v_0 en b_0 worden geëlimineerd, tot

$$b = b_g - (b_g - b_k) e^{-\alpha(v - v_k)},$$

hetgeen identiek is met (b), wanneer voor $f(v)$ wordt gesubstitueerd $e^{-v/\beta}$ (α is dan $= 1/\beta$), zal dus evenmin kunnen voldoen. Want zij zoude noodlottig tot de gewraakte vergelijking (25) voeren.

En laat men deze en dergelijke functies voldoen bij v_0, b_0 — dan zullen zij noodzakelijk *niet* voldoen bij v_k, b_k — d. w. z. de waarden van b'_k en b''_k zullen dan geheel verschillen van de theoretische waarden, door (24) aangegeven.

Tweede voorbeeld.

$$f(v) = \left(\frac{v}{\beta}\right)^{-\theta}$$

Daar hier β zal wegvallen, moet, ter voldoening aan de voorwaarden (24), nog een exponent θ worden toegevoegd, welke dan weder uit (c) kan worden bepaald, terwijl b_g door (d) is gegeven.

Men vindt thans:

$$-f'(v) = \theta \left(\frac{v}{\beta}\right)^{-(\theta+1)} ; \quad f''(v) = \theta(\theta+1) \left(\frac{v}{\beta}\right)^{-(\theta+2)},$$

en derhalve voor $(-f'(v_k))^2 : f''(v_k)$ de waarde $\frac{\theta}{\theta+1} \left(\frac{v_k}{\beta}\right)^{-\theta}$.

Daardoor wordt (*e*):

$$b - b_k = (b_k - b_0)\,\frac{b'_k}{1-b'_k}\,\frac{\theta+1}{\theta}\left[1-\left(\frac{v_k}{v}\right)^{\theta}\right], \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

waarin θ door (*c*) is bepaald. Immers (*c*) wordt nu:

$$\beta = \frac{b_k - b_0}{1-b'_k}(\theta+1)\left(\frac{v_k}{\beta}\right)^{-1},$$

gevende

$$\theta + 1 = (1-b'_k)\,\frac{v_k}{b_k - b_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26a)$$

Maar ook hier blijft bij v_0, b_0 de convergentie uit. Bij kleine waarden van $b_k - b_0$ nadert (26) nl. tot

$$\frac{b_k - b_0}{b_k - b_0} = b'_k \left(\frac{v_k}{v_0}\right)^{\frac{v_k}{b_k - b_0}},$$

aangezien $1 - b'_k$ en $(\theta+1):\theta$ alsdan tot 1 naderen, terwijl binnen [ ] wederom 1 is weggelaten tegenover $(v_k : v_0)^{\theta}$, dat tot oneindig nadert. Het eerste lid is $=1$, terwijl het tweede tot $0 \times a^{\infty}$, derhalve weer tot ∞ nadert.

Ook wanneer $(v - v_0)^{-\theta}$ was aangenomen, zouden wij dezelfde onmogelijkheid hebben gevonden; zelfs nog verscherpt, aangezien dan $(v_k : v_0)^{v_k:(b_k - b_0)}$ zou geworden zijn $[(v_k - v_0):(v_0 - v_0)]^{(v_k - v_0):(b_k - b_0)}$, waardoor bij alle waarden van $b_k - b_0$ het grondtal der macht tot ∞ zou naderen. [1])

Men kan op dezelfde wijze nog de functies beproeven, waarbij in plaats van $v:\beta$ geschreven wordt $v:(b - b_0)$. De functien $-f'(v)$ en $f''(v)$ worden dan wat ingewikkelder, maar de divergentie bij v_0, b_0 blijft bestaan.

En wat de vergelijking van VAN DER WAALS betreft in den algemeenen vorm

$$\frac{b - b_0}{v - b} = f\left[1 - \left(\frac{b - b_0}{b_g - b_0}\right)^{n}\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

de z.g. „toestandsvergelijking van het molekuul" — deze leidt tot zóó ingewikkelde uitdrukkingen voor f en n, teneinde aan de betrekkingen (24) te kunnen voldoen, dat aan die uitdrukkingen onmogelijk eenige physische beteekenis is toe te kennen. Ook wanneer $v - b$ door $v - v_0$ wordt vervangen. Wij zullen op al deze berekeningen dan ook niet ingaan, en de uitvoering daarvan aan den lezer overlaten.

Voor wij van al deze soort van functies afstappen, welke alle tot

[1]) Ook de onderstelling $f(v) = \left(\frac{\beta}{v_0} - \frac{\beta}{v}\right)^{\theta} - \left(\frac{\beta}{v_0}\right)^{\theta}$ leidt tot dezelfde onmogelijkheden.

mislukkingen voeren, wil ik er nog even op wijzen dat wanneer men uit de betrekkingen (24) door deeling bv. zou willen afleiden, dat ook *buiten* het kritisch punt

$$-\frac{b''}{1-b'}=\frac{b'}{b-b_0}$$

is, wij na integratie dezer differentiaalvergelijking gemakkelijk (25) zouden terugvinden. Maar wij weten dat deze vergelijking niet voldoet. Ook andere voor de hand liggende onderstellingen aangaande b'' en b', welke bij het kritisch punt aan (24) voldoen, voeren tot soortgelijke onmogelijke einduitkomsten.

10. Wij zijn thans genaderd tot de vormen, welke tot mogelijke en tevens niet al te ingewikkelde uitkomsten voeren, ook wat het convergentiepunt v_0, b_0 betreft. In al deze vormen treedt naast de verhouding $(b-b_0):(b_g-b_0)$ de verhouding $(b-b_0):(v-v_0)$ of ook $(b-b_0):(v-b)$ op. In dit opzicht is de *algemeene* vorm der VAN DER WAALS'sche betrekking (27) de beste, welke men kan aannemen. Hier is alles bereikt wat men wenschen kan. De verhouding $(b-b_0):(v-b)$ nadert bij $v=b=v_0$ tot een eindige limietwaarde f, wanneer in het tweede lid $b=b_0$ is, zoodat de convergentie bij v_0, b_0 van te voren behoorlijk gewaarborgd is. Verder wordt $b=b_g$ voor $v=\infty$. Maar zooals gezegd — teneinde bij v_k behoorlijk de door (24) gegeven waarden te verkrijgen, moeten aan f en n *uiterst ingewikkelde* uitdrukkingen worden toegekend, waarbij voor het geval $b=$ konstant, d.w.z. b_k-b_0 of $b_g-b_0=0$ ($\gamma={}^1/_2$) f tot 0 nadert en n tot ∞.

Dit laatste is op zichzelf natuurlijk niets bijzonders, aangezien het bv. volstrekt niet noodig is dat $Lim\,(b-b_0):(v-v_0)$, zooals v. D. W. dit wenscht, $=1$ is of een andere eindige waarde aanneemt; maar zeer goed $=0$ kan worden, daar bij waarden van v dicht bij v_0 (of b) b reeds lang een waarde vlak bij de grenswaarde b_0 kan aangenomen hebben. Dit springt te meer in het oog, wanneer wij het geval beschouwen dat b in het geheel niet meer, of bijna niet meer verandert (bij $\gamma={}^1/_2$). De waarde van b' is dan nagenoeg over het geheele verloop $=b_0$ te stellen, van $v=\infty$ af tot $v=v_0$ toe, zoodat de teller van $(b-b_0):(v-v_0)$ zeer veel sneller (of oneindig sneller) tot 0 nadert dan de noemer. En ook een zeer groote waarde voor n bij kleine waarden van b_k-b_0 heeft op zichzelf niets onmogelijks.

Maar het is de buitengewone ingewikkeldheid der uitdrukkingen voor f en n, die van de vergelijking (27) in *dien* vorm doet afzien. En deze ingewikkelde uitkomsten blijven, zoolang de exponent van $(b-b_0):(v-b)$, die in (27) steeds $=1$ is, *verschilt* van dien van $(b-b_0):(b_g-b_0)$, nl. n.

Nemen wij algemeen:

$$\left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\right)^\theta = f\left[1-\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n\right], \quad \ldots \quad (27^a)$$

en berekenen wij dan f en n bij gegeven waarde van θ, dan blijkt spoedig dat alleen vereenvoudiging intreedt, *wanneer* $\theta = n$ *is*. Ook het constateeren van dit feit zij aan den lezer overgelaten.

Wij zullen dus alleen het geval uitwerken, dat in (27^a) van den aanvang af $\theta = n$ wordt gesteld. Maar vooraf nog ééne opmerking.

De vergelijking $(27a)$ is een bijzonder geval van den algemeenen aanzet

$$b = b_g - (b_g - b_0)\frac{f(v)}{f(v_0)},$$

waarin $f(v)$ bij $v = \infty$ tot 0 nadert. Hiervoor kan echter ook worden geschreven:

$$b - b_0 = (b_g - b_0)\left(1 - \frac{f(v)}{f(v_0)}\right),$$

of nog algemeener:

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{f(v)}{a}, \quad \ldots \quad (28)$$

wanneer $f(v_0) = Lim\, f(v)$ bij $v = v_0$ door a wordt aangeduid. Nemen wij thans voor $f(v)$ de *bijzondere* functie $[(b-b_0):(v-v_0)]^\theta$, dan gaat dit over in

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{1}{a}\left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\right)^\theta,$$

hetgeen met $(27a)$ overeenstemt, daar a hetzelfde als f beteekent. Den VAN DER WAALS'schen vorm kunnen we dus opvatten als een bijzonder geval van den geheel algemeenen vorm (28), wanneer nl. voor $f(v)$ eenvoudig wordt genomen $(b-b_0):(v-v_0)$ en niet deze verhouding tot een zekere macht; terwijl ook bij VAN DER WAALS $v-v_0$ door $v-b$ is vervangen.

Maar terwijl de V. D. WAALS'sche vorm met $n = 2$, $\theta = 1$, $f = 1$ of meer een *physische* beteekenis heeft, verband houdende met de deformatie van het molecuul door druk en temperatuur (welke deformatie in onze theorie — zie § 1 van het voorgaande stuk — verwaarloosbaar wordt geacht, en daarom buiten beschouwing is gelaten), mist onze formule voorloopig een dergelijke beteekenis, en moet zij alleen worden opgevat als een *empirische* betrekking — even als zoovele reeds, zooals de vergelijking van de rechte middellijn, die voor den dampdruk, enz. — waaraan wellicht later een physische ondergrond kan worden verleend, verband houdende met de verschillende factoren, die tot een *schijn*verandering van b aanleiding geven.

Wij stellen alzoo·

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{1}{a}\left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\right)^n, \quad \ldots\ldots \quad (29)$$

waarin $a = Lim\left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\right)^n$ bij $v = v_0$, $b = b_0$; terwijl $b_0 = v_0$ wordt ondersteld.

Schrijven wij ter bekorting der schrijfwijze x voor $(b-b_0):(v-v_0)$, zoo wordt

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{x^n}{a},$$

hetgeen bij invoering van v_k en b_k overgaat in

$$\left(\frac{b_k-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{x_k{}^n}{a}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (a)$$

waaruit b_g is te berekenen, zoodra a en n bekend zijn. Substitutie geeft:

$$\left(\frac{b-b_0}{b_k-b_0}\right)^n = \frac{a-x^n}{a-x_k{}^n}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29a)$$

waarin a dus $Lim\ x_0{}^n$ is. Leiden wij hieruit de waarden van b' en b'' af. Voor b' vinden wij:

$$\frac{b'}{b_k-b_0}\, n\left(\frac{b-b_0}{b_k-b_0}\right)^{n-1} = -\frac{nx^{n-1}}{a-x_k{}^n}\left(-\frac{b-b_0}{(v-b_0)^2} + \frac{b'}{v-b_0}\right),$$

en derhalve voor b'':

$$\frac{b''}{b_k-b_0}\, n\left(\frac{b-b_0}{b_k-b_0}\right)^{n-1} + \frac{(b')^2}{(b_k-b_0)^2}\, n(n-1)\left(\frac{b-b_0}{b_k-b_0}\right)^{n-2} =$$

$$= -\frac{n(n-1)\,x^{n-2}}{a-x_k{}^n}\left(-\frac{b-b_0}{(v-b_0)^2} + \frac{b'}{v-b_0}\right)^2 -$$

$$-\frac{n\,x^{n-1}}{a-x_k{}^n}\left[2\frac{b-b_0}{(v-b_0)^3} - 2\frac{b'}{(v-b_0)^2} + \frac{b''}{v-b_0}\right].$$

Bij het kritisch punt is dus, na vermenigvuldiging met b_k-b_0, resp. $-(b_k-b_0)^2$:

$$\left.\begin{aligned} b'_k = x_k{}^{n-1}\frac{x_k{}^2 - b'_k\,x_k}{a-x_k{}^n} \quad ; \quad -b''_k(b_k-b_0) - (n-1)(b'_k)^2 = \\ = \frac{(n-1)\,x_k{}^{n-2}(x_k{}^2-b'_k\,x_k)^2 + x_k{}^{n-1}[2x_k{}^3-2b'_k\,x_k{}^2 + b''_k(b_k-b_0)\,x_k]}{a-x_k{}^n} \end{aligned}\right\}.$$

De eerste vergelijking geeft terstond:

$$b'_k\left(1 + \frac{x_k{}^n}{a-x_k{}^n}\right) = \frac{x_k{}^{n+1}}{a-x_k{}^n},$$

mitsdien $b'_k \,.\, a = x_k{}^{n+1}$, of

$$a = \frac{x_k^{n+1}}{b'_k} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\beta)$$

De tweede geeft:

$$-b''_k(b_k - b_0)\left(1 + \frac{x_k^n}{a - x_k^n}\right) - (n-1)(b'_k)^2 =$$

$$= \frac{(n-1)(b'_k)^2 x_k^n - 2(n-1)b'_k x_k^{n+1} - 2b'_k x_k^{n+1} + (n-1)x_k^{n+2} + 2x_k^{n+2}}{a - x_k^n},$$

derhalve

$$-b''_k(b_k - b_0)a - (n-1)(b'_k)^2(a - x_k^n) = (n-1)(b'_k)^2 x_k^n - 2nb'_k x_k^{n+1} + (n+1)x_k^{n+2}.$$

Daar nu volgens (24) $-b''_k(b_k - b_0) = (b_k - b_0)^2(1 - b'_k) : b_k v_k$, d.w.z. $= b'_k(1 - b'_k)$ is, zoo heeft men ook:

$$[b'_k - (b'_k)^2]\, a = (n-1)(b'_k)^2\, a - 2nb'_k x_k^{n+1} + (n+1)x_k^{n+2},$$

of

$$n(b'_k)^2 a - b'_k a - 2n b'_k x_k^{n+1} + (n+1)x_k^{n+2} = 0.$$

Na substitutie van $b'_k a$ door x_k^{n+1}, en deeling door x_k^{n+1}, komt er:

$$nb'_k - 1 - 2n b'_k + (n+1)x_k = 0,$$

of

$$(n+1)x_k - nb'_k = 1,$$

waaruit

$$n = \frac{1 - x_k}{x_k - b'_k} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\gamma)$$

Tengevolge der gevonden waarde van a kan nu voor (29a) geschreven worden:

$$\left(\frac{b - b_0}{b_k - b_0}\right)^n = \frac{x_k^{n+1} - b'_k x^n}{x_k^{n+1} - b'_k x_k^n},$$

of ook

$$\left(\frac{b - b_0}{b_k - b_0}\right)^n = \frac{x_k - b'_k\left(\frac{x}{x_k}\right)^n}{x_k - b'_k}, \quad \ldots\ldots \quad (30)$$

waarin

$$x = \frac{b - b_0}{v - b_0}\ ; \quad x_k = \frac{b_k - b_0}{v_k - v_0}\ ; \quad b'_k = \frac{(b_k - b_0)^2}{b_k v_k}\ ; \quad n = \frac{1 - x_k}{x_k - b'_k}. \quad \ldots \quad (30a)$$

is, terwijl uit (α) volgt, met inachtneming van (β):

$$\left(\frac{b_k - b_0}{b_g - b_0}\right)^n = 1 - \frac{b'_k}{x_k}\ ; \quad x_0^n = a = \frac{x_k^{n+1}}{b'_k} \quad \ldots \quad (30b)$$

11. Men ziet gemakkelijk in dat de gevonden vergelijking (30) aan alle voorwaarden voldoet. In de eerste plaats is voor $v = \infty$ ($x = 0$) behoorlijk

$$\left(\frac{b_g - b_0}{b_k - b_0}\right)^n = \frac{x_k}{x_k - b'_k},$$

hetgeen met (30^b) overeenstemt. Ten tweede is voor $v = v_k\,(x = x_k)$ het eerste lid $= 1$, terwijl het tweede lid $(x_k - b'_k) : (x_k - b'_k)$, dus eveneens $= 1$ wordt. Ten derde is voor $b = b_0$, $v = v_0$ het eerste lid $= 0$, en de teller van het tweede lid $= x_k - \frac{b'_k a}{x_k^n}$, daar $x_0^n = a$ gesteld werd. Maar $b'_k a = x_k^{n+1}$, derhalve is ook deze teller $= 0$.

Voorts vindt men door differentiatie van (30), bedenkende dat daarin b'_k in de plaats staat van $(b_k - b_0)^2 : b_k v_k$, hetgeen wij voor een oogenblik β zullen noemen:

$$n\left(\frac{b - b_0}{b_k - b_0}\right)^{n-1} \frac{b'}{b_k - b_0} = \frac{1}{x_k - \beta}\left(-\frac{\beta}{x_k^n} n x^{n-1}\right)\left(-\frac{b - b_0}{(v - b_0)^2} + \frac{b'}{v - b_0}\right),$$

hetgeen bij v_k wordt:

$$b'_k = \frac{\beta}{x_k(x_k - \beta)}(x_k^2 - b'_k x_k) = \beta \frac{x_k - b'_k}{x_k - \beta},$$

waaruit onmiddellijk volgt $b'_k = \beta$, d.w.z. de door (24) aangegeven waarde. En wat b''_k betreft, uit

$$-\frac{b'}{b_k - b_0}\left(\frac{b - b_0}{b_k - b_0}\right)^{n-1} = \frac{\beta}{x_k^n(x_k - \beta)} x^{n-1}\left(-\frac{b - b_0}{(v - b_0)^2} + \frac{b'}{v - b_0}\right) \qquad (\alpha)$$

volgt, na nogmaals te differentieeren, en $v = v$ en $b = b_k$ te substitueeren (zie ook boven):

$$-b''_k (b_k - b_0] - (n - 1)\, b'^2_k = \frac{\beta}{x_k^n(x_k - \beta)}\Big[(n-1)\, x_k^{n-2}(x_k^2 - b'_k x_k)^2 +$$

$$+ x_k^{n-1}\,[2\, x_k^3 - 2\, b'_k\, x_k^2 + b''_k\,(b_k - b_0)\, x_k]\Big],$$

gevende, voor b'_k schrijvende β:

$$-b''_k (b_k - b_0)\left(1 + \frac{\beta}{x_k - \beta}\right) = (n - 1)\,\beta^2 + \beta\left[(n-1)(x_k - \beta) + 2x_k\right],$$

of $$-b''_k (b_k - b_0)\, x_k = \beta\,(x_k - \beta)\,.\,(n + 1)\, x_k.$$

Nu is volgens (30^a) $(n + 1)(x_k - \beta) = (1 - x_k) + (x_k - \beta) = 1 - \beta$; derhalve wordt

$$-b''_k (b_k - b_0) = \beta\,(1 - \beta) = b'_k\,(1 - b'_k),$$

en hiermede is weder aan (24) voldaan.

Na alzoo deze contrôleberekeningen te hebben uitgevoerd, komen wij op de vergelijking (30) terug.

Wat de grootheid b'_0 betreft, zoo kan deze uit bovenstaande vergelijking (α) voor b' niet worden berekend, daar deze bij v_0, b_0

geeft $0 = 0$. Evenmin zou b''_0 uit de algemeene vergelijking voor b'' kunnen worden berekend. Maar aangezien in de nabijheid van v_0, b_0

$$x = \frac{b - b_0}{v - v_0} = b'_0 + {}^1/_2\, b''_0\,(v - v_0) + \ldots$$

is, zoo is blijkbaar $b'_0 = Lim \frac{b - b_0}{v - v_0} = x_0$, en derhalve volgens (30b) $= \sqrt[n]{a}$.

Uit de boven neergeschreven vergelijking (a) voor b' volgt, wanneer wij $(b - b_0) : (b_k - b_0)$ door δ voorstellen:

$$b'_0 \delta^{n-1} = \frac{\beta}{x_k{}^n (x_k - \beta)}\, x^{n-1} \left(\frac{x^2}{\delta} - \frac{b'_0 x}{\delta} \right),$$

of ook, daar x^n tot $x_0{}^n = a = x_k{}^{n+1} : b'_k$ nadert, en $\beta = b'_k$ is:

$$b'_0 \delta^n = \frac{x_k}{x_k - b'_k}\,(x - b'_0)\,.$$

Nu is $x - b'_0 = {}^1/_2\, b''_0\,(v - v_0)$, derhalve:

$$b''_0 = 2 b'_0 \delta^n\, \frac{x_k - b'_k}{x_k}\, \frac{1}{v - v_0},$$

of ook

$$b''_0 (b_k - b_0) = 2 (b'_0)^2 \delta^{n-1}\, \frac{x_k - b'_k}{x_k},$$

aangezien $(b_k - b_0) : (v - v_0) = ((b_k - b_0) : (b - b_0)) \times ((b - b_0) : (v - v_0)) =$ $= \delta^{-1} \times b'_0$ is.

De waarde van b''_0 is dus bij aanname van (30) steeds $= 0$, aangezien δ tot 0 nadert. Het eindverloop der kromme $b = f(v)$ is derhalve recht, terwijl de richtingscoëfficient wordt aangegeven door $b'_0 = \sqrt[n]{a}$.

Dat bij $v = \infty$, tengevolge van $v - v_0$ in den noemer van x, zoowel b'_y als $b''_y = 0$ worden, spreekt van zelf.

Gaan wij thans de waarden van a en n eens na voor verschillende waarden van $b_k - b_0$ of van γ.

Substitueeren wij in $n = (1 - x_k) : (x_k - b'_k)$ de waarden van x_k en b'_k, dan komt er:

$$n = \frac{1 - \dfrac{b_k - b_0}{v_k - v_0}}{\dfrac{b_k - b_0}{v_k - v_0} - \dfrac{(b_k - b_0)^2}{b_k\, v_k}},$$

of ook, met inachtneming der betrekkingen (22), d. w. z. $b_k : b_0 = 2\gamma$, $v_k : v_0 = 2(1 + \gamma)$, waarbij $b_0 = v$ is:

$$n = \left(1 - \frac{2\gamma-1}{2\gamma+1}\right) : \left(\frac{2\gamma-1}{2\gamma+1} - \frac{(2\gamma-1)^2}{4\gamma(\gamma+1)}\right),$$

d. w. z.

$$n = 8\gamma(\gamma+1) : (2\gamma-1)\left[4\gamma(\gamma+1) - (2\gamma+1)(2\gamma-1)\right],$$

of

$$n = \frac{8\gamma(\gamma+1)}{(2\gamma-1)(4\gamma+1)} = \frac{2b_k v_k}{(b_k-b_0)(2b_k+b_0)} \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

De exponent n loopt dus van $3^1/_5$ (wanneer $\gamma = 1$) tot ∞ (wanneer $\gamma = {}^1/_2$). Bij gewone stoffen ($\gamma = 0{,}9$) wordt $n = 46 : 171 = 3{,}72$; terwijl bij Argon ($\gamma = 0{,}75$) $n = 5{,}25$ is.

Wat de waarde van a betreft, d. w. z. de grenswaarde x_0 van $(b - b_0) : (v - v_0)$ voor $v = v_0$, $b = b_0$, zoo vindt men hiervoor uit $x_0{}^n = a = x_k{}^{n+1} : b'_k$ (zie 30^b) de waarde

$$x_0 = \sqrt[n]{a} = x_k \sqrt[n]{\frac{x_k}{b'_k}} = \frac{2\gamma-1}{2\gamma+1} \sqrt[n]{\frac{4\gamma(\gamma+1)}{4\gamma^2-1}}, \quad . \quad . \quad (32)$$

waarin n de door (31) gegeven waarde bezit. Deze grenswaarde x_0, die tevens $= b'_0$ is (zie boven), neemt dus voor $\gamma = 1$ de waarde $\frac{1}{3}\sqrt[3^1/_5]{\frac{8}{3}} = {}^1/_3 \times 1{,}359 = 0{,}453$ aan; voor $\gamma = 0{,}9$ de waarde $\frac{0{,}8}{2{,}8}\sqrt[3{,}72]{\frac{6{,}84}{2.24}} = {}^2/_7 \times 1{,}350 = \underline{0{,}386}$; voor $\gamma = 0{,}75$ de waarde $\frac{0{,}5}{2{,}5}\sqrt[5^1/_4]{\frac{5{,}25}{1{,}25}} = {}^1/_5 \times 1{,}314 = 0{,}263$; terwijl zij voor $\gamma = 0{,}5$ behoorlijk ($b - b_0$ is dan n.l. kontinueel $=0$ geworden) tot 0 nadert. Immers $\sqrt[n]{(x_k : b'_k)}$ nadert dan tot 1, terwijl de voorfactor $(2\gamma-1) : (2\gamma+1)$ tot 0 nadert.

Bij alle „gewone" stoffen, waar γ ongeveer 0,9 is, zal dus de lijn $b = f(v)$ onder een hoek van ongeveer $21°$ ($tg\,\varphi = 0{,}39$) tot het convergentiepunt v_0, b_0 naderen.

Ten slotte willen wij nog de waarde van $b_g : b_k$ volgens (30^b), nl.

$$\frac{b_g - b_0}{b_k - b_0} = \sqrt[n]{\frac{x_k}{x_k - b'_k}},$$

discussieeren. De grenswaarde hiervan bij $\gamma = 1$ is blijkbaar $\sqrt[3^1/_5]{\left[{}^1/_3 : ({}^1/_3 - {}^1/_8)\right]} = \sqrt[3^1/_5]{1{,}6} = 1{,}158$, wat met $b_k : b_0 = 2$ tot $b_g : b_k = 1{,}079$ leidt. Bij gewone stoffen ($\gamma = 0{,}9$) vindt men $\sqrt[3{,}72]{\left[{}^2/_7 : ({}^2/_7 - {}^8/_{85{,}5})\right]} = \sqrt[3{,}72]{(171 : 115)} = 1{,}113$, voerende met $b_0 = 1{,}8$ tot $b_g : b_k = \underline{1{,}050}$, de normale waarde alzoo. Voor

Argon ($\gamma = 0{,}75$) wordt het tweede lid $\sqrt[5{,}25]{\left[{}^1/_5 : ({}^1/_5 - {}^1/_{21})\right]} =$ $\sqrt[5{,}25]{(21 : 16)} = 1{,}053$, hetgeen met $b_k : b_0 = 1{,}5$ voor $b_g : b_k$ de waarde 1,018 levert. Eindelijk is bij een ideale stof $b_g : b_k = 1$.

De door ons gevonden vergelijking (30) geeft dus in alle opzichten goede uitkomsten, van $v = \infty$ af tot $v = v_0$ toe, en wel voor alle waarden van $b_k - b_0$ of van γ. Ten overvloede zij nogmaals opgemerkt, dat wanneer in het eerste lid $b = b_0$ is, ook het tweede lid $= 0$ moet zijn, en derhalve $x_k = b'_k\,(x_0 : x_k)^n$ moet zijn, waardoor $a = x_0{}^n$ de waarde $x_k{}^{n+1} : b'_k$ aanneemt, alzoo behoorlijk de door (30^b) gegeven waarde. Ook is het gemakkelijk in te zien, dat in het grensgeval $\gamma = {}^1/_2$, d.w.z. $b_k = b_0$, de vergelijking (30) overgaat in $b = konst. = b_0$. Immers dan is $b'_k = 0$ en wordt het tweede lid konstant $= 1$, d.w.z. b konstant $= b_k = b_0$.

12. Het spreekt vanzelf dat de vergelijking (30) niet de eenige is, die aan de verschillende voorwaarden zal voldoen. Zoo zouden wij b.v. in het tweede lid van (29) in plaats van $v - v_0$ in den noemer ook $v - b$ hebben kunnen aannemen. Een geheel analoge berekening als in § 10 zou ons dan wederom een stel waarden voor n en a doen vinden. Maar deze waren dan minder eenvoudig uitgevallen dan met $v - v_0$. Gemakkelijk is in te zien, dat de uitkomst wordt verkregen door in $n = (1 - x_k) : (x_k - b'_k)$ de eenheid te vervangen door $(1 + b'_k) : (1 - b'_k)$, en b' door $b'_k : (1 - b'_k)$ [1]), zoodat dan wordt:

$$n = \left(\frac{1+b'_k}{1-b'_k} - x_k\right) : \left(x_k - \frac{b'_k}{1-b'_k}\right); \quad x_0 = \sqrt[n]{a} = x_k \sqrt[n]{\frac{x_k}{b'_k : (1-b'_k)}},$$

terwijl

$$\frac{b_g - b_0}{b_k - b_0} = \sqrt[n]{\frac{x_k}{x_k - b'_k : (1-b'_k)}}$$

wordt. De vergelijking $b = f(v)$ zelf gaat over in

[1]) Immers terwijl wij boven vonden $b'_k = x_k{}^{n-1} \times (x_k{}^2 - b'_k\, x_k) : (a - x_k{}^n)$, zal thans naast $x_k{}^2$ een factor $1 - b'_k$ komen, zoodat na deeling van beide leden door $1 - b'_k$ overal b'_k door $b'_k : (1 - b'_k)$ is vervangen. En in de vergelijking voor b''_k zal $[b'_k - (b'_k)^2]\,a$ in het eerste lid worden vervangen door $(b'_k - (b'_k)^2)\,(a + x_k{}^{n+1}) : (1 - b'_k)^2$, wanneer men thans beide leden door $(1 - b'_k)^2$ deelt. Daardoor komt in het tweede lid overal $b'_k : (1 - b'_k)$, waar vroeger b'_k stond, terwijl in het eerste lid $(b'_k - (b'_k)^2)\,a$ wordt vervangen door $(b'_k - (b'_k)^2) \times (a + x_k{}^{n+1})$, hetgeen tengevolge heeft dat, na toepassing van geheel dezelfde herleidingen als boven, voor $nb'_k - 1 - 2nb'_k + (n+1)\,x_k = 0$ in de plaats komt $nb'_k : (1 - b'_k) - (1 + b'_k) : (1 - b'_k) - 2nb'_k : (1 - b'_k) + (n+1)\,x_k = 0$.

$$\left(\frac{b-b_0}{b_k-b_0}\right)^n = \frac{x_k - \dfrac{b'_k}{1-b'_k}\left(\dfrac{x}{x_k}\right)^n}{x_k - b'_k : (1-b'_k)}.$$

Maar wanneer wij thans n in γ willen uitdrukken, komt er, in plaats van $n = 8\gamma(\gamma+1) : (2\gamma-1)(4\gamma+1)$ volgens (31), de minder aangename uitdrukking $(10\gamma+1) : (2\gamma-1)(4\gamma+1)$, waarin $10\gamma + 1 = 5b_k + b_0) : b_0$ een veel minder eenvoudige beteekenis heeft dan $8\gamma(\gamma+1) = b_k v_k : b_0^2$. Wij herinneren er aan dat x_k thans $= (b_k - b_0) : (v_k - b_k)$, derhalve $= (2\gamma - 1) : 2$ is.

En zoo zullen er nog wel meer functiën te vinden zijn, welke tot meer of minder gecompliceerde uitdrukkingen voeren — maar wij bepalen ons tot het bovenstaande.

In de slotverhandeling zal nu nog iets gezegd worden aangaande den temperatuurinvloed, welke zich zal openbaren door kontinueele vermindering van $b_g - b_0$, eerst langzaam, daarna sneller, naarmate men het absolute nulpunt nadert. Afdalende van hooge tot lage temperaturen, zal men dus alle typen kunnen doorloopen. Bevindt zich het kritische gebied van een stof in het gebied van lage temperaturen, dan zullen de kritische grootheden, benevens de isothermen in de nabijheid van het kritische punt, wat het verloop van b betreft, het weinig veranderlijke type met geringe $b_k - b_0$ (γ in de buurt van 0,5) vertoonen. Maar die zelfde stoffen zullen natuurlijk bij hooge temperaturen de zelfde veranderlijkheid van b vertoonen als de „gewone" stoffen. Omgekeerd zullen de gewone stoffen, bij lage temperaturen beschouwd, tot het Argon-, Waterstof- of Helium-type overgaan, wat alsdan de geringe veranderlijkheid van b betreft. Enz. Enz.

Ook zullen in deze slotverhandeling de door mij berekende b-waarden voor Argon worden medegedeeld, alsook nog eenige theoretische beschouwingen aangaande de verlaging van den factor 4 in $b_g = 4m$ bij temperatuursverlaging worden gewaagd.

Fontanivent sur Clarens, Februari 1914.

ERRATA.

In het voorgaande stuk zijn nog bij het afdrukken de volgende zinstorende drukfouten blijven staan. Op p. 804 zijn in de beide voetnoten [1]) en [2]) te verwisselen. Ook is daar in de tabel boven de eerste cijferkolom γ verdwenen.

Op p. 807, regel 11 v. b., is te lezen: enkele typen in plaats van één type. Het daar genoemde „voorbehoud" is thans uitvoerig in het licht gesteld, en betreft het *niet voldoen* van dit type van vergelijkingen in de buurt van het convergentiepunt v_0, b_0.

Verder op p. 799, regel 4 v.o., te lezen: $z = b_k : v_0$ in pl. v. $v_k : v_0$; en op p. 806, regel 8 v.b., te lezen: van $b_g =$ ongeveer 1,9 b_0 (bij gewone stoffen), en *niet*: (van $b_g =$ etc. bij gewone stoffen).

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. JAEGER en H. S. VAN KLOOSTER: *„Studiën op het gebied der Silikaatchemie: I. Over de Verbindingen van Lithiumoxyde en Kiezelzuur".*

(Mede aangeboden door den Heer H. HAGA).

§ 1. Naar aanleiding van eene reeks van in dit laboratorium plaatsvindende onderzoekingen over natuurlijke en kunstmatige lithiumaluminiumsilikaten, achtten wij het noodig, om met de methoden en hulpmiddelen, waarover thans door ons beschikt kan worden, de studie van het binaire systeem: lithiumoxyde-kiezeldioxyde, nogmaals ter hand te nemen, teneinde voor ons verdere onderzoek vertrouwbare en op den stikstofgasthermometer herleide thermische gegevens te verzamelen. Tevens stelden wij ons voor, om daarbij uitsluitsel te verkrijgen omtrent de oorzaak der in sommige opzichten van elkaar sterk afwijkende bevindingen van andere onderzoekers, welke zich eveneens met de studie dezer lithiumsilikaten hebben bezig gehouden.

Het tweekomponentensysteem: Li_2O—SiO_2 is reeds eenige malen onderzocht; o.a. destijds door een onzer [1]) met behulp der voor metaalalliages met zooveel succes toegepaste methode der *stollings*verschijnselen, welke in binaire mengsels van verschillende samenstelling kunnen optreden, en op geheel dezelfde wijze later door ENDELL en RIEKE [2]), die in hoofdzaak ook analoge resultaten vonden, doch daarbij tevens de vraag open lieten, in hoeverre zich nog eene derde verbinding, het lithiumbisilikaat, nevens 't ortho-, en metasilikaat, uit de smeltmassa's kon afzonderen. Een ander vraagstuk spruit voort uit eene mededeeling van FRIEDEL [3]), welk eene tweede modifikatie van het metasilikaat beschreef, welke modifikatie noch door WALLACE [4]), noch door ENDELL en RIEKE, noch door ons, ooit uit eene smelt kon verkregen worden. Ook bij de hernieuwde smeltpuntsbepaling van het chemisch zuivere lithiummetasilikaat door den eerste onzer [5]) in 1910 te Washington verricht, kwam er eene nieuwe aanwijzing voor eene eventueel optredende inversie *niet* voor den dag; anderzijds werd door dit onderzoek opnieuw bewezen, hoe ook

[1]) H. S. VAN KLOOSTER, Dissertatie Groningen (1910); Zeits. f. anorg. Chemie **69**, 136 (1910).

[2]) K. ENDELL und R. RIEKE, Sprechsaal, **44**. No 46 (1910); **45**. No 6 (1911).

[3]) G. FRIEDEL, Bull. de la Soc. Minér. **24**, 141 (1901); zie ook: HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, Compt. Rend. **93**, 686 (1881).

[4]) R. C. WALLACE, Zeits. f. anorg. Chemie, **69**, 1 (1909).

[5]) F. M. JAEGER, Journ. of the Wash. Acad. of Sciences, **1**, 49 (1911).

in dit relatief zéér gunstige geval, waarin de smeltmassa namelijk zéér bewegelijk, en de kristallisatie-snelheid van 't silikaat buitengewoon groot is, toch de „afkoelingsmethode" geenszins in staat is, om vertrouwbare en reproduceerbare resultaten te leveren. Ook andere momenten bij de vroegere bepalingen, zooals het gebruik van kroezen en buizen van poreuze koolstof en de geenszins genoegzame kontrôle van de wijziging der samenstelling in de onderzochte mengsels, veroorzaakt door de vluchtigheid van het lithiumoxyde, alsmede de onmogelijkheid, om de tot dusverre opgegeven temperaturen met de temperatuurschaal van den stikstofgasthermometer in verband te brengen, schenen ons redenen te over te zijn, om eene hiernieuwde studie van dit binaire systeem met behulp der allengs ontwikkelde exakte methoden [1]), in elk opzicht hoogst gewenscht te achten.

§ **2**. De voor 't onderzoek noodige binaire mengsels werden uit zuiver lithiumkarbonaat en uit een zuiver fijngepoederd kwarts, dat van Amerikaansche vindplaats stamde, bereid.

Het lithiumkarbonaat werd bij 100° C gedroogd, waarbij het een gewichtsverlies van 0,05% vertoonde. Spektroskopisch bleek alleen natrium aanwezig te zijn; echter was de hoeveelheid zóó gering, dat het element met behulp der amylalcoholmethode niet meer door gewichts-analyse naast het lithium te bepalen was; voorts werd een spoor ijzer aangetoond, nauwelijks voldoende, om de reactie met sulfocyaankalium in den vorm eener zwakke rose-kleuring te vertoonen. Het lithium werd als lithiumsulfaat bepaald; gevonden werd: 18,72% Li; berekend wordt: 18,79% Li.

Het kwarts had een gloeiverlies van nog geen 0,01%; een spoor ijzer, zeker minder dan 0,03% was de eenige aantoonbare verontreiniging. Bij afdamping met fluoorwaterstofzuur in eene platinaschaal bleef hoegenaamd geen residu over; het gebezigde kwarts kan dus als zuiver SiO_2 worden beschouwd.

Opgemerkt moge nog worden, dat dit van Baker en Adamson afkomstige materiaal hetzelfde is als dat, hetwelk te *Washington* voor standaard-bepalingen gebezigd wordt.

In samenhang met dezen hoogen graad van zuiverheid der gebezigde uitgangsprodukten, waren ook alle voor 't onderzoek gebezigde binaire mengsels smetteloos wit. Zij werden door meermalig herhaald sinteren van de afgewogen hoeveelheden der zeer fijngepoederde en gezeefde komponenten in nikkelen en platina kroezen

[1]) F. M. Jaeger, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen, 1913.

verkregen. Deze bewerking geschiedde in kleine weerstandsoventjes, bij temperaturen van 900° tot 1000° C.; elke aanraking met eene reduceerende atmosfeer werd daarbij zorgvuldig vermeden. Dan werden de massa's zeer fijn gewreven, gezeefd, en weder aan dezelfde bewerking onderworpen, enz., totdat de geheele massa homogeen van samenstelling bleek te zijn geworden. De mengsels met eene samenstelling tusschen die van meta-, en ortho-silikaat, werden uit deze twee verbindingen zelve, en overigens op soortgelijke wijze, bereid. De analyses werden op de door HILLEBRAND aangegeven wijze[1]), en steeds in duplo, verricht.

Verontreiniging met gevormd nikkeloxyde werd zorgvuldig vermeden; de aan lithiumoxyde rijke mengsels moesten in platina kroezen gesinterd worden, aangezien er bij het proces anders fijnverdeeld nikkel werd opgenomen, waardoor de smeltmassa eene fraaie lila kleur verkreeg. Bij het orthosilikaat bijv. gelukte het aldus, om een *intensief violet* gekleurd produkt te verkrijgen. Mengsels met een grooter gehalte aan Li_2O, dan met de samenstelling van het orthosilikaat overeenkomt, konden op de gewone wijze niet onderzocht worden, èn wegens de vluchtigheid van 't oxyde bij de hier ter sprake komende temperaturen, èn wegens het feit, dat het bij gloeiing in de lucht gevormde peroxyde het platina, — en dus ook de thermoelementen, — sterk aantast; het platina bedekt zich aan de oppervlakte met eene dof olijfgroene of groengele huid, en elke exakte temperatuurmeting wordt aldus vrijwel onmogelijk.

Daarentegen hebben proefnemingen in gesloten platina-vaten, zooals blijken zal, in deze gevallen wèl tot eenig gunstig resultaat gevoerd. (Zie § **12**.)

§ 3. De evenwichtstemperaturen werden alle op de in dit laboratorium steeds gebruikelijke wijze bepaald. Eene WOLFF'sche kompensatiebank (83 Ohm weerstand) met drie dekaden en een konstanten weerstand van den galvanometerketen (DIESSELHORST-WHITE), werd in verbinding met een gevoeligen AYRTON-MATHER-galvanometer met zeer korte periode, voor 't kompenseeren der oogenblikkelijke thermokracht van het thermoelement gebezigd; de galvanometer was zoodanig ingericht, en gekalibreerd, dat een verschil van één mikrovolt direkt op de schaal af te lezen was. De waarnemingen met de gebezigde thermoelementen (I en II) uit platina-platinarhodiumlegeering, konden direkt met den stikstofgasthermometer vergeleken worden, door kalibratie met behulp van een te Washington geijkt standaard.

[1]) W. F. HILLEBRAND. Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, 2nd. Edit. 1910.

element, en door de bepaling van de smeltpunten van natriumsulfaat, (884° C.), lithiummetasilikaat (1201° C.), synth. diopside (1391° C.), en synth. anorthiet (1552° C.), met behulp van elk der drie elementen achtereenvolgens. De arbeidsstroom werd op 0.002 Amp. konstant gehouden; ter vergelijking dienden twee, in serie geschakelde, Weston-normaalelementen bij 20° C., en een Wolff'sche hulpbank; de E. M. K. der normaalelementen was aan het fysisch laboratorium alhier nauwkeurig gemeten. De ovens waren platinaweerstandsovens met binnenwikkeling van het alhier gebruikelijke type; hunne regeling geschiedde met behulp van een dekadenrheostaat uit manganindraad. De verhittingsstroom was gelijkstroom van 110 Volt en 20 tot 30 Ampères.

§ 4. *De Komponenten.* Wat de komponenten zelve betreft, moge het volgende opgemerkt worden.

Het verband der drie modifikaties van het *kiezeldioxyde*: SiO_2, is na het laatste, door C. N. Fenner met de grootste nauwkeurigheid verrichtte onderzoek (Amer. Journal of Science, **36**. 331 (1913)), thans wel in hoofdzaak duidelijk geworden.

Bij 870° C. $\pm$ 10° is de overgangstemperatuur voor kwarts $\rightleftarrows$ tridymiet gelegen; evenzoo bij 1470° C. $\pm$ 10° die voor tridymiet $\rightleftarrows$ cristobaliet. Alle drie deze modifikaties staan tot elkander in de verhouding van *enantiotrope* vormen. De omzettingssnelheid der ververschillende vormen in elkaar is *zeer klein*, en zoo blijven vertragingen, zelfs tot enorme bedragen, wel nimmer uit. Vandaar, dat men ook in de natuur bepaalde modifikaties van het SiO_2 aantreft in 't stabiliteitsgebied van andere modifikaties.

Verder is er bij 575° C. een overgangspunt voor α- $\rightarrow$ β-kwarts, bij 117° C een voor α- $\rightarrow$ β-tridymiet, bij 163° C. een voor β- $\rightarrow$ γ-tridymiet; deze overgangen hebben relatief snel plaats.

Naar alle waarschijnlijkheid zijn verder de α-, en β-vormen van den cristobaliet met elkaar in min of meer stabiel evenwicht bij temperaturen tusschen 198° en 274° C. Het verband dezer vormen is uiterst gekompliceerd, echter voor dit onderzoek van geen direkt belang.

Cristobaliet smelt bij ongeveer 1625° C. tot eene uiterst viskeuze, isotrope massa, welke bij snelle afkoeling tot 't bekende „glas" wordt.

Optisch is 't kwarts van de twee andere vormen, door het groote verschil in brekingsindices gemakkelijk te onderscheiden; daarentegen is de onderscheiding van tridymiet en cristobaliet zéér moeilijk.

De brekingsindices van kwarts zijn: $n_e = 1.553$ en $n_o = 1.544$; die voor tridymiet: $n_z = 1.469$, $n_l = 1.473$, terwijl de assenhoek

$2V$ = ca. $35^1/_2°$ bedraagt. Voor cristobaliet zijn deze waarden $n_\alpha = 1.484$ en $n_\gamma = 1.487$.

Het *lithiumoxyde*: Li_2O is eene nog weinig bestudeerde verbinding. Eene beschrijving ervan vindt men in eene alleszins lezenswaardige verhandeling van L. Troost [1]), wiens gegevens wij in hoofdzaak bevestigd vonden. Hij verkreeg 't oxyde door lithiumcarbonaat bij hooge temperatuur met koolstof te verhitten in eene platinakroes; ook door verhitten van lithiumnitraat met koperpoeder op roodgloeihitte, in zilveren kroezen. De verbranding van lithium in zuurstof leverde volgens hem maar gedeeltelijk resultaat, wegens de vorming van een „protoxyde": Li_2O_2. De aanwezigheid van dit oxyde bewerkte eene geelkleuring van 't verkregene produkt. Volgens Troost is het Li_2O een witte stof, met kristallijne breuk. Wij hebben het Li_2O bereid volgens eene door De Forcrand [2]) aangegeven methode, welke daarin bestaat, dat men Li_2CO_3 in een platina schuitje op 830°—900° C. verhit in een stroom van droog waterstofgas. Aldus verkregen wij een volkomen wit produkt, hetwelk den indruk maakte van gesmolten te zijn geweest; echter vindt dit zijne verklaring in de aan de ontleding van het karbonaat voorafgegane smelting van de uitgangsstof. Lithiumoxyde smelt n.l. onder deze omstandigheden *niet*; het is echter reeds beneden 1000° C. sublimeerbaar.

Wij hebben de waarneming van Troost volkomen kunnen bevestigen, dat 't zuiver Li_2O, ook bij zéér hooge temperaturen, het platina *niet* merkbaar aangrijpt; doch dat dit wèl geschiedt, zoodra men 't oxyd met 't platina in eene zuurstofhoudende atmosfeer verhit. De oorzaak daarvan is 't gevormde Li_2O_2, dat 't platina heftig aangrijpt, en daaraan de groengele of olijfgroene kleur meedeelt, welke wij ook bij de verhitting van het lithiumorthosilikaat telkens hebben waargenomen.

Juist is ook de mededeeling van den Franschen onderzoeker, dat men bij afsluiting van de zuurstof, het Li_2O kan verhitten tot eene zeer hooge temperatuur, *zonder dat 't oxyde smelt*. Inderdaad hebben wij getracht, om met behulp van het „holle thermoelement" — welks gebruik verderop bij de studie van 't orthosilikaat en de Li_2O-rijke mengsels nader is aangegeven, — het smeltpunt van 't zuivere Li_2O te bepalen. Het bleek daarbij, dat bij eene verhitting tot cirka 16400 M.V., overeenkomende met eene temperatuur van cirka 1570° C., de stof wel tot eene harde massa sinterde, welke lichtelijk bleekgeel gekleurd was wegens de vorming van een spoortje Li_2O_2, gevormd

[1]) L. Troost. Ann. de Chim. et de Phys. (3). **51**. 144, (1857).

[2]) De Forcrand. Compt. rend. **144**. 1402, (1907).

uit Li_2O en de geringe hoeveelheid lucht, die nog in de kleine ruimte van het platina-vat aanwezig was; van smelten echter is, naar alle waarschijnlijkheid, echter ook zelfs nù nog geen sprake, en ook zooals later gevonden werd, bij 1625° C. niet.

Wegens de groote weekheid van 't platina bij deze temperaturen, was het vat daarbij als een ballon opgeblazen, zonder echter een lek te vertoonen; dikwijls echter scheuren de kroesjes bij deze proeven.

Het is ons gelukt, om van het zuivere Li_2O het specifieke gewicht en den brekings-index te bepalen. De stof vertoont zich onder den mikroskoop in den vorm van kristallijne, onregelmatig begrensde schubben, welke niterst zwak dubbelbrekend zijn, en soms geheel en al isotroop zijn, alsof zij uit glas bestonden. Het is niet uitgesloten, dat tenslotte de stof tòch nog regulair zou zijn: de zwakke dubbelbreking maakt meer den indruk van eene gelokaliseerde spanningsdubbelbreking, dan van eene streng wetmatige kristal-anisotropie; bovendien is in konvergent-gepolariseerd licht ook nimmer een assenbeeld waargenomen, waaruit zou moeten blijken, dat de stof tot de optisch-éénassige kristallen behoorde. Een enkele maal werden driehoekig begrensde kristallen gevonden, welke op platgedrukte tetraëders of trigoondodekaëders geleken, zonder dat 't mogelijk was zulks nader te bewijzen. De brekingsindex werd met behulp der immersie-methode bepaald op: $n_D = 1{,}644 \pm 0{,}002$; hij is dus vrij hoog, hetgeen verklaart, waarom de glazen der Li_2O-rijkere lithium-aluminiumsilikaten een des te hoogeren brekingsindex hebben, naarmate ze rijker aan dit oxyde zijn.

Het specifiek gewicht werd pyknometrisch bepaald, en wel met orthochloortoluol als pyknometer-vloeistof, nadat gevonden was, dat 't oxyde daarop niet merkbaar inwerkt. Bij 25°,2 C. werd aldus, als gemiddelde van drie bepalingen, gevonden $d_{4^\circ} = 2{,}013 \pm 0{,}015$.

Het oxyde lost in water langzaam op, zonder eene sterke warmte-ontwikkeling te veroorzaken. De oplossing is sterk alkalisch; ze smaakt loogachtig en tegelijk eenigszins bitter; met zuren werd geene opbruising van CO_2 waargenomen, zoodat 't produkt als vrij van karbonaat beschouwd mag worden.

§ 5. In het volgende zijn nu vooreerst alle verkregen gegevens bijeengeplaatst; de cijfers der 7e, 8e, 9e en 10e kolom hebben betrekking op de ware gasthermometertemperaturen, waarbij de stikstofgasthermometerschaal van Day en Sosman[1]) tot grondslag is genomen, aangezien deze thans verreweg de nauwkeurigste is. De

[1]) A. L. Day and R. B. Sosman, Carnegie-Publication No. 157 (1912).

samenstelling der mengsels werd eerst *na* elke proefneming door direkte gewichtsanalyse bepaald, en wel met inachtneming van de door HILLEBRAND[1]) aangegeven voorzorgen bij de kiezelzuurbepalingen. Steeds werd het element I in den oven, het element II in de smeltmassa geplaatst, en beide elke halve minuut om beurten afgelezen. De warmte-effekten verrieden zich zelfs bij smeltmassa's van nauwelijks 1,5 gram zeer duidelijk op de verhittingskrommen; bij wijziging der verhittingssnelheid van den oven bleken de gevonden temperaturen telkens binnen ± 1° reproduceerbaar te zijn, zoodat zij inderdaad als ware evenwichtstemperaturen mogen worden beschouwd.

N°.	SiO_2 in gew. Proc.	SiO_2 in mol. Proc.	Ongekorrig. Temp. in intern. Mikrovolts		Ongekorrig. Temp. in ° C.		Gekorr. Temp. in intern. mikrovolts		Gekorrig. Temp. in ° C.	
			1ste Effekt	2de Effekt	1ste Effekt	2de Effekt	1ste Effekt	2de Effekt	1ste Effekt	2de Effekt
0	91.8	84.7	9902	—	1029	—	9866	—	1025.5	—
1	89.0	80.0	9919	—	1030	—	9883	—	1027	—
3	85.3	74.2	9922	—	1030.5	—	9886	—	1027	—
4	82.1	69.4	9920	—	1030.5	—	9884	—	1027	—
5	79.6	65.9	9972	—	1035	—	9936	—	1032	—
6	75.7	60.7	9982	10958	1036	1118	9946	10918	1032.5	1115
7	71.1	54.9	9912	11624	1029.5	1174.5	9876	11580	1026	1170.5
	66.67	49.7	—	11992	—	1205	—	11944	—	1201
9	63.9	46.7	9800	11908	1020	1198	9764	11860	1017	1194
10	62.4	45.1	9854	11622	1025	1174	9818	11578	1021.5	1170.5
11	57.4	40.0	9872	10680	1026.5	1094	9836	10640	1023	1092
12	52.8	35.6	9870	10732	1026.5	1096.5	9834	10692	1023	1097
13	50.7	33.7	9850	11600	1024.5	1172	9814	11556	1021	1169.5
*14	49.9	33.0	9736	12154	1014.5	1218	9700	12106	1011	1215
15	49.8	32.9	9812	12448	1021	1243	9776	12402	1018	1239
16	49.2	32.4	—	12634	—	1258.5	—	12590	—	1255
17	49.7	32.8	9826	12440	1022	1238	9790	12394	1019	1238.5

Opmerking. De preparaten, met * gemerkt, zijn naar alle waarschijnlijkheid bij de analyse verwisseld geworden; het was niet meer mogelijk, dit gewaar te worden.

[1]) W. F. HILLEBRAND, loco citato.

Opgemerkt dient nog te worden, dat bij een preparaat, hetwelk juist de samenstelling van het orthosilikaat had, nog steeds een zwak eutektisch effekt werd waargenomen. Nader onderzoek leerde, dat dit verschijnsel veroorzaakt wordt door de snelle vervluchtiging van het Li_2O: reeds na éénmalige smeltpuntsbepaling werd een verlies aan Li_2O van 0.4% gekonstateerd. Eindelijk gelukte het, om uitgaande van een preparaat, dat eene kleine overmaat aan Li_2O bevatte, eene

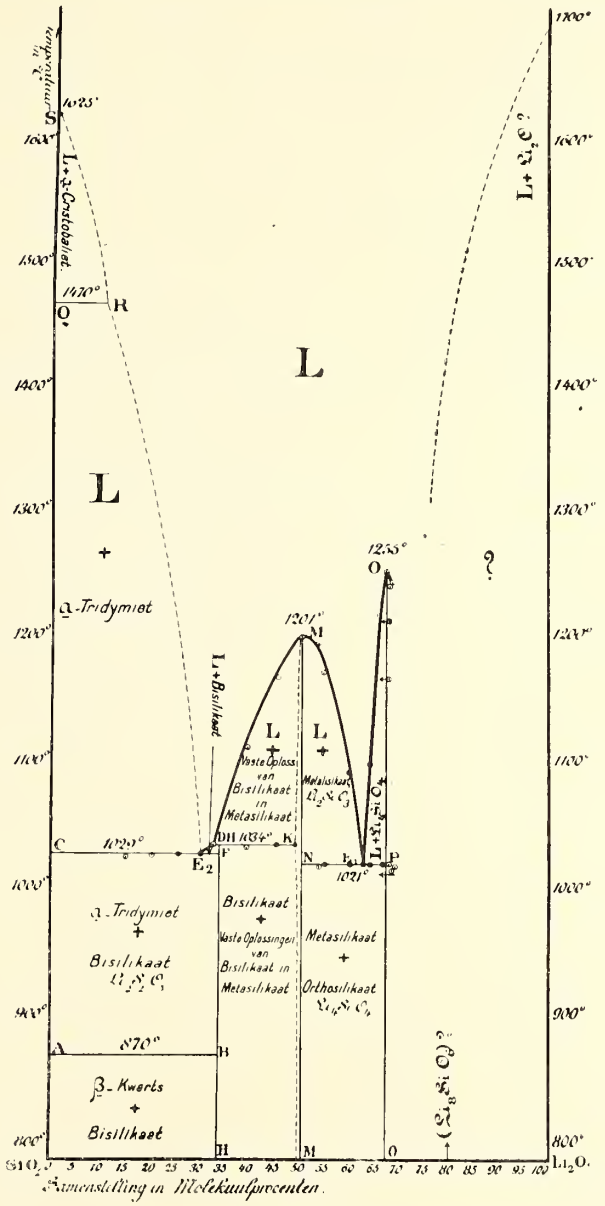


Fig. 1.

verhittingslijn te verkrijgen, waarbij 't eutektisch effekt verdwenen was; 't smeltpunt was thans bij 1259°8 M.V. (gekorr.) gelegen, overeenkomende met 1255°,5 C.; deze temperatuur moet als 't ware smeltpunt van het orthosilikaat beschouwd worden, met eene onzekerheid van ongeveer 3°, welke onzekerheid haren oorsprong vindt in de genoemde veranderlijkheid der samenstelling wegens de buitengewone vluchtigheid van het metaaloxyde, dat reeds bij veel lagere temperatuur dan de smelttemperatuur, snel wegsublimeert.

In bijgaande figuur 1 zijn deze gegevens op de gewone wijze grafisch voorgesteld; tevens zijn daarin ook de resultaten van de proefnemingen opgenomen, welke werden verricht om het stabiliteitsgebied van het lithiumbisilikaat nevens zijne smeltmassa, vast te stellen. Dit laatste heeft ons zeer veel arbeid gekost, aangezien groote moeilijkheden aan de behoorlijke begrenzing van dit kleine stabiliteitsveldje verbonden waren. Alleen met behulp van de methode der oogenblikkelijke afkoeling van langdurig op dezelfde temperatuur verhitte preparaten, en daaropvolgend gedetailleerd optisch onderzoek, is het tenslotte gelukt, om de plaats van het bisilikaat aan te geven. De hierop betrekking hebbende proefnemingen worden verderop medegedeeld.

In hoofdzaak zijn dus *drie* verbindingen aanwezig: Li_2SiO_3, Li_4SiO_4 en $Li_2Si_2O_5$; het door NIGGLI [1]), op grond van weinig zekere proefnemingen nog aangenomene Li_8SiO_6, is in geen geval nevens eene binaire smeltmassa bestaanbaar, terwijl het $Li_2Si_2O_5$ hoogstwaarschijnlijk geen smeltpuntsmaximum vertoont, maar eene overgangstemperatuur bij 1032° C., waarbij het onder afscheiding van een met wat van 't bisilikaat gemengd Li_2SiO_3, in eene vloeistof overgaat [2]). Tot deze geringe bijmenging van bisilikaat aan het Li_2SiO_3, meenen wij te mogen besluiten op grond van het feit, dat de brekingsindices van de Li_2SiO_3-naalden, welke zich bij deze mengsels afzetten, duidelijk lagere brekingsindices (1.57 in plaats van 1.585 enz.) hebben, dan het zuivere metasilikaat.

De samenstelling bij de twee eutektische punten E_1 en E_2, kan worden gesteld:

voor E_1 (temp. 1022° C.) op: 55 Gew.proc. SiO_2 (37.7 Mol.Proc.)
voor E_2 (temp. 1027° C.) op: 82,1 Gew.proc. SiO_2 (69.4 Mol.Proc.)

§ 6. Het *lithiummetasilikaat* kristalliseert uit de dunvloeibare gesmolten massa zeer snel, zoodat het alleen met kleine hoeveelheden

[1]) P. NIGGLI, Journ. of Amer. Chem. Soc. (1913); Zeits. f. anorg. Chem. 84, 263. (1913).

[2]) In de figuur staat abusievelijk 1034° in plaats van 1032° aangegeven.

stof gelukte, om door plotselinge afkoeling, een „glas" ervan te verkrijgen. De uit de smelt gekristalliseerde massa bestaat uit lange, weinig doorzichtige, veeleer porceleinachtig uitziende naalden, welke in de lengte-richting eene uitgesproken en volkomene splijtbaarheid bezitten, zoodat de dikkere individuen zeer gemakkelijk in dunne, rechtuitdoovende, vezelachtige naaldjes uiteenvallen. In de zône der lengteas, welke die van de orthodiagonaal moet zijn, werden eenige hoeken gemeten, welke tusschen 59° en 61° wisselden; blijkbaar is deze vorm van 't silikaat dezelfde als die, welke door HAUTEFEUILLE en MARGOTTET verkregen werd, en die door hen als rhombisch, maar met pseudo-hexagonale symmetrie, werd beschreven. Zonder twijfel is het silikaat optisch-tweeassig, en naar alle waarschijnlijkheid monoklien; het assenvlak is evenwijdig aan de lengterichting, en wellicht bijkans loodrecht op een der vlakken a of c. De schijnbare optische assenhoek is klein.

Fig. 2.
Lithiummetasilikaat (50 maal vergroot)
(in immersie-vloeistof).

Het door ons gebezigde silikaat was hetzelfde, dat vroeger door den eerste onzer beschreven is [1]). De analyse gaf:

SiO_2	66.60%
Li_2O	32.80%
Na_2O	0.51%
Fe_2O_3	0.02%
CaO	0.03%
	99.96%

zoodat ongeveer 0.3% Li_2O te weinig was. Het metasilikaat wordt door water langzaam ontleed, veel langzamer dan 't orthosilikaat; tenslotte echter vertoont 't water eene basische reaktie Het smeltpunt werd met SOSMAN's element C bepaald op 11954 M.V. of 1201°.8 C.; DAY en SOSMAN vonden 1200°.6 C. Een ander, door CRENSHAW bereid praeparaat, welks analyse de volgende getallen leverde:

SiO_2	65.89%
LiO_2	32.83%
FeO	0.05%
H_2O	1.2 %
	99.97%

[1]) F. M. JAEGER, Journ. of Wash. Acad. of Sciences **1**. 49. (1911).

smolt bij 1193° M. V. of 1199,°8 C.; de bepaling geschiedde met de elementen *G* en *H* van Sosman en Day. Men kan derhalve het smeltpunt van 't Li_2SiO_3, op 1194 $\pm$ 12 M. V. of op 1201° C. $\pm$ 1° stellen. Het smeltpunt is op de verhittingslijnen zóo scherp gelokaliseerd, dat men het metasilikaat uitstekend voor ijkingsdoeleinden kan gebruiken; de evenwichtstemperatuur is hier binnen wijde grenzen van de verhittingssnelheid *on*afhankelijk.

Met behulp der immersie-methode werden de brekings-indices voor Na-licht bepaald op:

$n_D = 1{,}609 \pm 0{,}004$, voor trillingen in de lengterichting,

en $n_D = 1{,}584 \pm 0{,}002$, voor zulke loodrecht op de lengte-as.

De dubbelbreking is sterk en positief, en bedraagt ongeveer 0,025. Het specifiek gewicht bij 25° C. bedroeg 2,520, met betrekking tot water van 4° C. De fig. 2 geeft een beeld van 't gesmolten en gestolde metasilikaat, tusschen gekruiste nicols.

Met behulp van de in dit laboratorium gebruikelijke inrichting voor 't plotseling afkoelen van gedurende langen tijd op konstante temperatuur verhitte praeparaten, werd eene geringe hoeveelheid *glas* van Li_2SiO_3 verkregen. De stof kristalliseert zóó snel, dat alleen *zeer kleine* hoeveelheden der stof, ca. 0,05—0,1 Gr., in dunne platinafoelie gewikkeld, door plotseling koelen in kwikzilver, wat glas leverden. De brekings-index werd bepaald op $n_D = 1{,}548 \pm 0{,}002$; deze is dus aanzienlijk kleiner dan de kleinste index bij de gekristalliseerde stof. Het specifiek gewicht werd bij 15° C. gevonden op $d_4 = 2{,}330$, dus eveneens heel wat lager dan voor 't gekristalliseerde preparaat.

§ 7. Van eene omzettingstemperatuur in den vasten toestand werd bij het thermische onderzoek *geene* aanwijzing gevonden; ook werd mikroskopisch geene andere modifikatie dan de zooeven beschrevene door ons gevonden.

Door G. Friedel [1]) is nu echter in 1901 eene andere. en wel trigonale, volgens dezen auteur merkwaardigerwijze met den phenakiet homeomorfe modifikatie van het Li_2SiO_3 beschreven, welke door hem in oplossing bij 540° C. en onder druk verkregen was, door inwerking van Li_2O en SiO_2 op muskoviet. Zijne bevindingen stemmen *niet* overeen met die van Hautefeuille en Margottet [2]), welke uit gesmolten LiCl als vloeimiddel naalden verkregen, die door hen voor rhombisch gehouden werden, doch met pseudohexagonale symmetrie.

De omstandigheid, dat wij nimmer, bij geene proefneming, eenige

[1]) G. Friedel, Bull. de la Soc. Miner. de France, **24**, 147 (1901).

[2]) Hautefeuille en Margottet, ibid. **4**, 241 (1881); Compt. rend., loco cit.

andere modifikatie van dit silikaat vonden dan de boven beschreven tweeassige, noch ook eenige aanwijzing voor eene overgangstemperatuur, was de aanleiding, om ons tot den heer FRIEDEL te wenden en hem te verzoeken, ons een monster der door hem verkregene modifikatie toe te zenden. Het is ons een aangename plicht, den genoemden onderzoeker ook nog eens hier onzen welgemeenden dank voor zijne hulp te brengen, en voor alle moeite, die hij zich getroost heeft, om de ingewikkelde kwestie dezer vormverschillen tot eenige nadere opheldering te helpen brengen.

Immers, het toegezondene preparaat bleek ons al spoedig uit, in stralige bundels vereenigde, platte naalden te bestaan, *die echter zonder eenigen twijfel optisch tweeassig waren.* Zij waren, blijkens het opschrift, uit gesmolten LiCl verkregen, hadden eene lichtrose kleur, vertoonden eene parallel en normaal op hunne lengte-richting geörienteerde uitdooving, en hadden, voor trillingen evenwijdig aan hunne lengte-richting, den brekings-index $n_D = 1{,}585 \pm 0{,}003$ (dus identiek met dien van onze naalden, loodrecht op de lengte-as); terwijl zij voor trillingen loodrecht op hunne lengte-richting, een index: $n_D = 1{,}563 \pm 0{,}002$ bezaten, en dus eene dubbelbreking van cirka 0,022 vertoonden. De platte naalden werden aan hun uiteinde begrensd door twee afsluitende, domatische vlakjes, welke met de lengterichting en met elkaar, achtereenvolgens hoeken van cirka 114°, 126°, en 120° maken.

Eene proefneming, waarbij wij fijngepoederd Li_2SiO_3 gedurende acht uren met gesmolten LiCl op 900° C. verhitten, leverde niets anders dan de gewone, optisch-tweeassige, naaldvormige modifikatie, die wij boven beschreven hebben.

Aan een ander praeparaat van den heer FRIEDEL, genummerd IV, en eveneens uit gesmolten LiCl verkregen, welk preparaat verontreinigd bleek met LiCl en metallisch koper[1]), waardoor hier en daar eene rose kleuring optrad, werden gemeten:

n_D (voor trillingen in de lengte der naalden) $= 1.584 \pm 0.002$.

n_D (voor trillingen loodrecht daarop) $= 1.574 \pm 0.002$.

Alzoo $\Delta = 0.010$ à 0.012, blijkbaar is dus de index voor trillingen in de richting der lengte-as *variabel*, al naar de omstandigheden der proef. De platte naalden zijn soms met de rose of steenroode koperhoudende stof vast samengegroeid en bedekt. Echter is 't niet onwaarschijnlijk, dat bijmenging in vaste oplossing van het bisilikaat met zijn lageren brekingsindex van 1.54, oorzaak van deze veranderlijkheid van den brekingsindex is.

[1]) Dit was afkomstig van de binnenbekleeding der staalbom, welke binnenbekleeding uit rood koper bestond.

§ 8. Op het bericht omtrent onze bevindingen had de heer FRIEDEL de welwillendheid, om nogmaals zijne in 1901 verrichte proefnemingen te herhalen. Bovendien gelukte het hem, een preparaat van 't jaar 1898 terug te vinden (C; proef I, 1898), hetwelk bereid was door 2,5 gram gegloeid SiO_2 en 0.65 gram Li_2O in oplossing, met 6 gram muskoviet gedurende 27 uren bij 540° C. in eene met platina gevoerde staalbuis te verhitten. Van dit preparaat, dat eveneens uit in straalsgewijsgegroepeerde kristalbundels bestond, met oogenschijnlijk trigonale symmetrie, werden ons eenige doorsneden loodrecht op de lengte-as toegezonden. Inderdaad kon in konvergent gepolariseerd licht daaraan het interferentiebeeld van een schijnbaar optisch-éénassig, positief kristal, worden waargenomen; het assenkruis echter bleek zich bij 't heen-en-weer-schuiven van 't preparaat ietwat te verplaatsen, en ook bleef het niet heelemaal onveranderd, doch opende het zich ietwat en werd eene geringe optische tweeassigheid, (met uiterst kleinen assenhoek), terstond duidelijk. Van méér belang nog was 't feit, dat in parallel-gepolariseerd licht duidelijk eene verdeeling in sektoren werd waargenomen (fig. 3); in elk der velden schijnt zich 't assenkruis iets te openen, zoodat hier wel zeer waarschijnlijk eene pseudo-symmetrische vergroeiïng aanwezig moet zijn, terwijl duidelijke optische anomaliën vastgesteld kunnen worden.

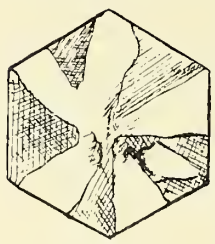


Fig. 3.

De door den heer FRIEDEL thans opnieuw herhaalde proeven voerden, zooals hij ons uitvoerig meedeelde, *steeds tot optisch tweeassige kristallen met kleine assenhoeken*, welke tot cirka 27° toe bedroegen. De proef werd op zoodanige wijze gedaan, dat 2,68 gram gegloeid SiO_2 en 0.885 gram Li_2O (als hydroxyde), met eene zekere hoeveelheid fijnverdeelden muskoviet, gedurende 30 uren op 545° à 550° C. werden verhit; ook zonder mica, en bij hoogere, zoowel als bij lagere temperaturen, werden dezelfde uitkomsten verkregen. (*A* en *B*; proef XI, 1913). Ofschoon zooveel mogelijk de omstandigheden der proef I, 1898) werden nagebootst, bleken de naalden thans *steeds twee-assig* te zijn; een zuiver trigonale vorm werd niet meer verkregen.

De sterkte der dubbelbreking bij de pseudotrigonale naalden van (I, 1898) was cirka 0.021; die van de uit gesmolten LiCl verkregene naalden was 0,023, — alzoo niet merkbaar verschillend van de vroeger door ons voor het tweeassig silikaat gevondene waarden.

De preparaten *A* en *B* en XI, 1913 werden in konvergent- en parallel-gepolariseerd licht onderzocht. Enkele doorsneden, lood-

recht op de lengte-as, zijn in fig. 4 afgebeeld. Zonder eenigen twijfel blijkt hieruit, dat men hier weder met komplexe aggregaten van elkaar in drie richtingen onder 60° snijdende lamellen te doen heeft,

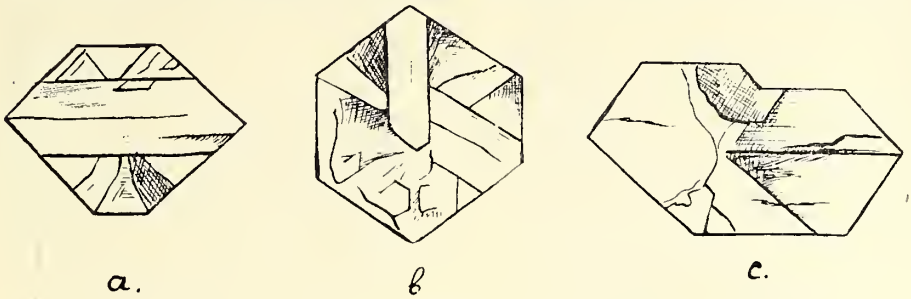


Fig. 4.

zoodat het pseudotrigonale uiterlijk ook hier aan polysynthetische vergroeiïng zijn ontstaan te danken heeft.

De samenstellende individuen zijn twee-assig, de assenhoek is klein, en overtreft, gelijk boven gezegd werd, zelden 27°. Wij zelve konden geen goed assenbeeld bij deze preparaten waarnemen. Aan enkele naaldjes werden volgens de immersie-methode voor de brekingsindices de volgende waarden gevonden:

$n_D = 1.600 \pm 0.003$, voor trillingen evenwijdig aan de lengte-as, en $n_D = 1.584 \pm 0.002$, voor trillingen loodrecht op de lengte-as der naalden.

Of de samenstellende lamellen inderdaad, gelijk Margottet en Hautefeuille meenden, rhombisch zijn, is o.i. twijfelachtig. Eer moet, zooals vroeger reeds gezegd werd, en ook de Fransche onderzoeker meent, aan eene *monokliene, pseudotrigonale* symmetrie gedacht worden, aangezien door de polysynthetische vergroeiing anders geen pseudo-*trigonaal,* doch een pseudo-*hexagonaal* komplex zou moeten ontstaan, wegens de oorspronkelijke aanwezigheid der twee-tallige symmetrieassen in de veronderstelde rhombische individuen.

Ook de dichtheid der stof (I, 1898) nl.: ($d_{15°} = 2{,}529$) komt met die van onze vroeger beschrevene twee-assige modifikatie geheel overeen ($d_{4°}^{25°} = 2.520$).

Vatten wij al deze gegevens te samen, dan moeten wij, op grond van alle tot dusverre gewonnen ervaringen, wel tot de slotsom komen, dat de pseudotrigonale modifikatie van Li_2SiO_3 *geen* afzonderlijke vorm van het silikaat is, maar slechts als eene polysynthetische, pseudotrigonaal-symmetrische vergroeiing kan beschouwd worden. Deze grensvorm is dan, voor de hier onderzochte evenwichten, als *dezelfde* fase als de gewone, steeds uit de smelt ontstaande twee-assige vorm van 't lithiummetasilikaat te beschouwen.

Op grond van de tot dusverre aan zulke kristallen met pseudosymmetrie verrichte onderzoekingen, is 't dan ook begrijpelijk, dat geen thermisch effekt, hetwelk op eene merkbare verandering der totale energie van het kristal zou moeten duiden, is kunnen gekonstateerd worden.

§ 9. *Het lithiumbisilikaat*: $Li_2Si_2O_5$ kristalliseert uit gesmolten mengsels der komponenten van dezelfde samenstelling, in den vorm van groote, plaatvormige kristallen, welke gekenmerkt zijn door hun eigenaardig aanzien onder den mikroskoop. Veelal zijn zij (Fig. 5 500 maal vergroot) kenbaar aan een systeem van elkaar bijna rechthoekig kruisende splijtingslijnen in drie richtingen, zoodat de, als met een netwerk overdekte plaatjes, ook veelal rechthoekige begrenzing vertoonen. De symmetrie is rhombisch of monoklien; de verbinding is positief dubbelbrekend, met eene gemiddelde sterkte der dubbelbrekking van ongeveer 0.020, dus iets minder sterk dan van 't metasilikaat. De schijnbare assenhoek is blijkbaar vrij groot; min of meer samengestelde tweelingen komen voor. De fig. 6 en 7 mogen een indruk geven van het uiterlijk dezer verbinding, tusschen gekruiste nicols. De brekingsindices bedragen ongeveer: 1.545 en 1.525 in de richting loodrecht daarop; zij zijn moeilijk nauwkeurig te bepalen, daar de kristallen òf met uiterst fijne vezels van tridymiet overgroeid zijn, of in sommige preparaten, met het metasilikaat. Het meest typisch is nog steeds de eigenaardige streeping en de uitgesproken splijtbaarheid in bepaalde richtingen.

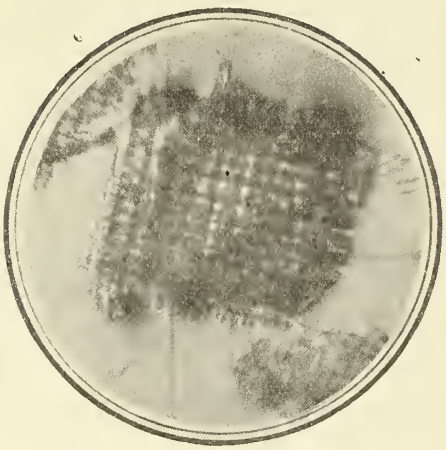


Fig. 5. Lithiumbisilikaat; splijtingsrichtingen. (Vergr. 500 maal).

Het specifiek gewicht van 't bisilikaat bedraagt bij 25°.1 C. d_{4°=2,454.

Het was zeer bezwaarlijk, om het bestaansgebied van deze verbinding door het mikroskopisch onderzoek vast te stellen. Daartoe werden preparaten van bepaalde samenstelling, in platinafoelie gewikkeld, in den daarvoor ingerichten oven gedurende 20 tot 60 minuten op bepaalde temperatuur verhit, en vervolgens plotseling door laten vallen in kwikzilver, afgekoeld, zoodat de oogenblikkelijke toestand werd gefixeerd.

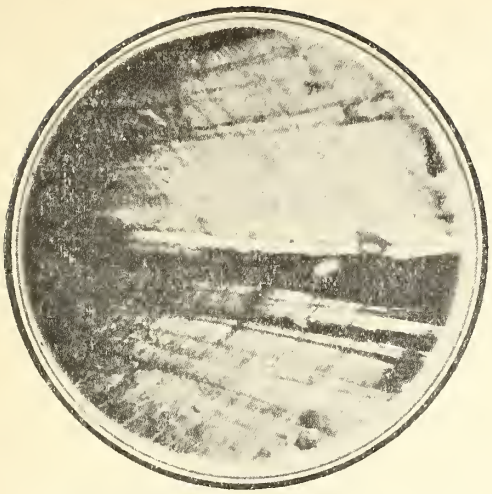


Fig. 6. Lithiumbisilikaat. (Verg. 50 maal).

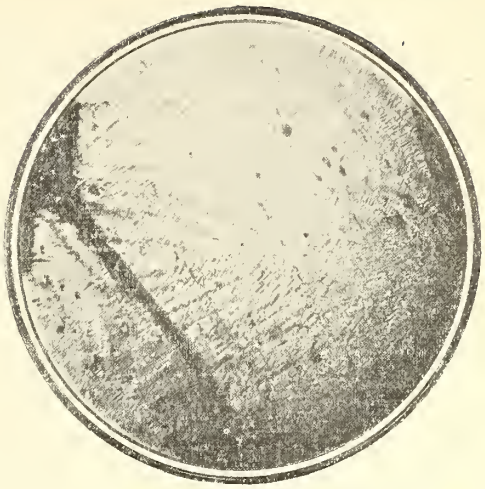


Fig. 7. Lithiumbisilikaat. (Vergr. 50 maal).

De resultaten dezer proeven waren de volgende:

Preparaat N°. 3. Analyse: 85.3 Gew. Proc. SiO_2 (= 74.2 Mol. Proc.)

Verhittingstemp.
in M.V.:

8890 Geheel kristallijn; veel bisilikaat, zeer weinig tridymiet.
9920 Weinig bisilikaat; grootendeels zwak dubbelbrekende aggregaten, waarschijnlijk van tridymiet.
9930 Idem.
10370 Veel glas, waarin uiterst zwak dubbelbrekende naaldjes ingebed zijn.
10970 Idem.
11570 Idem.
11770 Idem.

Preparaat N°. 4. Analyse: 82.1% SiO_2 (= 69.4 Mol. Proc.)

Verhittingstemp.
in M.V.:

9910 Kristallijn; hoofdzakelijk bisilikaat, geen tridymiet in eenigszins aanzienlijke hoeveelheid.
9930 Zeer weinig bisilikaat, veel zwak dubbelbrekende aggregaten; weinig glas.
9970 Alles glas.

Preparaat n°. 5. Analyse 79.6% SiO_2 (= 65.9 Mol. Proc.)

9930 Typisch bisilikaat, veelal undulatorisch uitdoovend; vaak

vergroeid met fijne naaldjes van 't metasilikaat, doch met wat kleineren brekingsindex dan de zuivere verbinding.

9950 Idem.

9962 Cirka 10 % glas; daarnevens als boven.

9985 Cirka 50 % glas; daarin bisilikaat en de genoemde naaldjes dooreengegroeid.

9990 Cirka 70—80% glas; waarin de naalden van 't metasilikaat.

10005 Ongeveer 90 % glas, waarin hoofdzakelijk de naaldjes met $n = 1.56$ tot 1.57.

10040 Bijna alles glas ($n = 1.536$); hier en daar nog wat der naalden.

Preparaat n°. 6. Analyse: 75.7 % SiO_2 (= 60.7 Mol. Proc.).

9930 Vezelige aggregaten van metasilikaat, met veel bisilikaat vergroeid.

9990 Cirka 5 % glas; metasilikaat, doch met te kleinen brekingsindex: ca. 1.57.

10030 Ongeveer 80 % glas; daarin de vezelachtige, dubbelbrekende naalden.

Op grond dezer resultaten meenen wij te mogen besluiten, dat het stabiliteitsveld van het $Li_2Si_2O_5$ naast zijn smelt, is, zooals in Fig. 1 is vastgesteld; de verbinding zou dan onder dissociatie in Li_2SiO_3, smelten bij 1032° C. Dit Li_2SiO_3 schijnt echter met wat in vaste oplossing gehouden bisilikaat verontreinigd te zijn, zoodat de brekingsindex van de naalden daardoor kleiner is, dan voor het zuivere metasilikaat zelve.

§ 10. Ook de derde verbinding, welke zich in 't binaire systeem Li_2O—SiO_2 uit de gesmolten massa afzetten kan, het *lithiumorthosilikaat*: Li_4SiO_4, werd op eene geheel analoge wijze door sinteren der innig gemengde, fijngepoederde uitgangsstoffen bereid. Ofschoon n.l. ook hier bleek, dat het mengsel, hetwelk met het Li_4SiO_4 in samenstelling korrespondeert, in kleine hoeveelheid boven eene flinke blaasvlam gesmolten kan worden, zoo is 't toch noodig, om de massa eenigen tijd bij cirka 1500° C. te houden, om zeker te zijn, dat alle CO_2 uitgedreven wordt. Daarbij vervluchtigt zich dan echter weder Li_2O, zoodat de samenstelling der massa opnieuw gekorrigeerd en deze weder gesmolten moet worden. Bovendien komt het wel voor, dat de stof, vooral als er, zooals in den gasoven, waterdamptoetreding

plaats heeft, later een zeer onaangenamen reuk naar siliciumwaterstof verspreidt; door de vlamgassen schijnen er platina-siliciden gevormd te worden, die wellicht met waterdamp reageeren onder vrijwording van silicium-waterstofverbindingen. De platinakroezen worden door de vorming van Li_2O_2 bij 't smelten aan de lucht sterk aangegrepen, en daarbij dof groengeel gekleurd; de smelten zelve zijn vaak eenigszins rose gekleurd.

Deze snelle aantasting van 't gloeiende platina door 't lithiumperoxyde maakte ook nauwkeurige metingen, op de gewone wijze, bij mengsels, welke méér Li_2O bevatten dan 't orthosilikaat, zooals boven reeds gezegd werd, geheel en al onmogelijk, daar immers ook de thermo-elementen bedorven worden en hunne ijkwaarden verliezen; ook bij de smeltpuntsbepaling van het orthosilikaat zelve moet op deze omstandigheid gelet worden. Het orthosilikaat, in water gebracht, wordt daardoor momentaan aangegrepen; de oplossing vertoont sterk alkalische reaktie. Analoge ontleding treedt in door de vochtigheid en 't koolzuur der lucht.

Het sinteren van 't orthosilikaat in nikkelen kroezen, veroorzaakt eene *intensieve violetkleuring* van het silikaat, waarschijnlijk door gediffundeerd metallisch nikkel. De kleur is die, welke veelal komplexe nikkelverbindingen vertoonen. Het is niet onmogelijk, dat het nikkel in deze gekleurde produkten in kolloïdalen toestand is verspreid, zooals o. a. door Lorenz is waargenomen bij de elektrolyse van gesmolten zouten [1]).

't Mikroskopisch onderzoek leerde, dat de paarse stof uit dezelfde, polygonale of haast cirkelronde, zeer dunne schubben bestond, als 't zuivere orthosilikaat ze pleegt te vertoonen; echter waren deze hier homogeen lila gekleurd; of ook wel lokaal wat intensiever paars dan in het verdere kristalplaatje; daarbij zijn ze duidelijk *dichroïtisch*, gelijk zulks bij kristallen, die door in vaste oplossing gehouden kleurstoffen getint zijn, vaak het geval is. De brekingsindices van dit paarse produkt verschilden *bijna niet* van die der zuivere stof. In Na-licht werd volgens de immersiemethode gevonden: $n = 1{,}595 \pm 0{,}005$ en $n_2 = 1{,}610 \pm 0{,}005$; de vrij sterke dubbelbreking is cirka: 0,015 tot 0,020. Meermalen komt eene typische tweelingsvorming voor, welke eenigszins aan die van den albiet doet denken. Het specifiek gewicht werd pyknometrisch, in toluol, bepaald op: $d_{4^0} = 2{,}392$ bij 25,°1 C.; de door nikkeloxyde sterk violet gekleurde stof, had een iets grooter specifiek gewicht: $d_{4^0} = 2{,}415$ bij 25°,1 C.

[1]) Zie o.a. Lorenz, Elektrolyse der geschm. Salze II. p. 40. (1905); Gedenkboek-Van Bemmelen. (1910). 395.

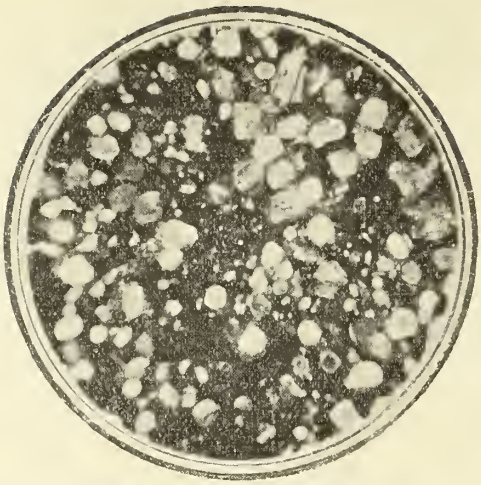


Fig. 8. Lithium Orthosilikaat. (50 maal vergr.). (In immersie-vloeistof).

De figuur 8 geeft een beeld van deze verbinding tusschen gekruiste nicols; ook eenige tweelingskristallen zijn daarop afgebeeld.

§ 10. Bij de analyse der zuivere, op de boven beschrevene wijze verkregen stof bleek, dat zij 50,8% SiO_2 en 49,2% Li_2O bevatte; berekend wordt voor Li_4SiO_4: 50,23% SiO_2 en 49,77% Li_2O. Derhalve was er 0,57% SiO_2 te veel, waaraan dan ook de aanwezigheid van een klein eutektisch effekt in de verhittingslijn, bij ongeveer 1020° C. moet worden toegeschreven.

Van dit preparaat nu werd viermaal het smeltpunt, met element S_4 bepaald; dit werd, zonder korrektie, hiermede gevonden bij, achtereenvolgens: 12463 M. V.; 12408 M. V.; 12399 M. V.; 12373 M. V.

De smelttemperatuur daalt bij de opeenvolgende bepalingen blijkbaar voortdurend, wat in verband staat met het feit, dat zich steeds meer en meer Li_2O vervluchtigt en zich wat Li_2O_2 vormt. Bij afkoeling werd eene onderkoeling tot cirka 12280 M. V. waargenomen, waarna, als gevolg der intredende stolling, een plotseling stijgen der temperatuur, tot een maximum van 12320 M. V. plaats grijpt.

Om het ware smeltpunt te vinden, werden mengsels met eene geringe *overmaat* van Li_2O gebezigd; de proef toch leerde, dat reeds na éénmalige bepaling een verlies van ongeveer 0,4% Li_2O was ingetreden, terwijl dan weder een eutektisch effekt bij ongeveer 9775 M. V. bemerkbaar werd.

Eindelijk werden eenige verhittingslijnen verkregen, op welke *geen* eutektisch effekt meer te vinden was; de opgesmolten en gestolde massa bevatte volgens analyse 50,0% SiO_2. Het smeltpunt (met element II) bleek bij 12590 M. V. (gekorr.) gelegen te zijn; het moet derhalve op 1255,5° C. ± 3° gesteld worden.

Met behulp der methode van het „holle thermoëlement" (zie § **12**), werd het smeltpunt (of ev. 't „overgangspunt"; zie § 12 en § 13 *i.*) der verbinding bij 1256° C. gevonden.

De brekingsindices der schubvormige kristallen werden met behulp van immersie-vloeistoffen bepaald op:

$n_D = 1{,}614 \pm 0{,}003$ en $n_D = 1{,}594 \pm 0{,}003$; de dubbelbreking

is vrij sterk: cirka 0,029, — dus iets kleiner dan die vanhet lithiummetasilikaat; tevens werd weder dezelfde albiet-achtige tweelingsvorming bij enkele kristallen waargenomen, als bij de paarsgekleurde individuen.

Het fijngewreven poeder van 't orthosilikaat prikkelt, evenals dat van het LiOH, heftig tot niezen.

§ 12. Wij hebben nog getracht eenige meerdere gegevens omtrent het thermisch gedrag van mengsels te verkrijgen, wier samenstelling gelegen is tusschen die van het Li_4SiO_4 en 't Li_2O, en wel met behulp eener methode, welke in de toekomst ook van beteekenis zal kunnen zijn in andere gevallen, waarin een der komponenten vluchtig is, of zooals hier bij de verhitting aan de lucht eene verandering ondergaat; zij moge daarom hier kortelijks beschreven zijn. De methode bestaat daarin, dat kroesjes uit 't allerzuiverste platina, gelijk dat voor 't trekken der thermoelementdraden gebezigd wordt, vervaardigd werden, van den vorm en de grootte in fig. 9 *a* voorgesteld. De platinarhodiumdraad van een 0,6 m.M. dik thermoelement werd dan met behulp der zuurstofvlam daaraan van onderen vastgesoldeerd; vervolgens werd door 't trechtertje de kroes met de fijngewreven stof gevuld, de hals van den trechter goed gereinigd, daarin een dikke platinadraad van dezelfde zuiverheid gestoken, en nu het kroesje bovenaan afgesmolten. Vervolgens werd de platinadraad van 't thermoelement daaraan in de zuurstofvlam vastgekleefd, en de platina-rhodiumdraad omgebogen als in fig. 9*b* is voorgesteld. Daarna werden beide draden met porceleinen kapillairen omgeven, en 't geheel in een MARQUARDT'sche buis bevestigd en in den oven opgehangen, op zóodanige wijze, dat het kroesje zich in 't ovengebied bevond, waarin geen temperatuurgradient aanwezig is. Het oven-element werd daarop in de onmiddellijke nabijheid van 't kroesje in den oven bevestigd, en vervolgens het smeltpunt op de gewone wijze bepaald.

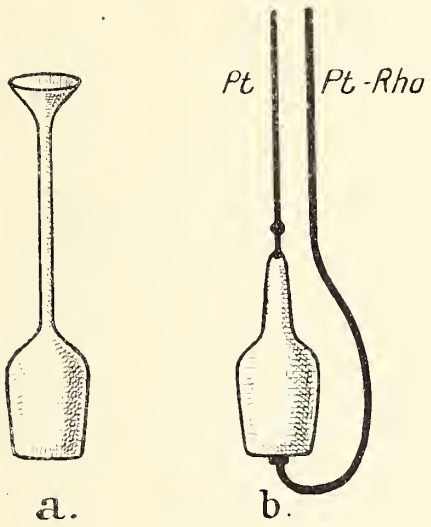


Fig. 9.

Eenige proefnemingen met Li_2SiO_3 hebben de bruikbaarheid der methode ten volle bewezen: niet alleen 't smeltpunt werd niets minder scherp, dan bij de gewone methode gevonden, maar ook de onderkoelings- en stollingsverschijnselen bij de afkoelingsproeven, leverden

volkomen analoge resultaten als bij 't werken in open kroesjes. Gevonden werd bij 't smeltpunt van 't Li_2SiO_3 eene E.M.K. van 11968 M.V.; de korrektie voor 't element was op — 26 M.V. bepaald; zoodat de smelttemperatuur 1201° C. is, evenals vroeger.

Vooreerst hebben wij daarna beproefd, om op deze wijze het smeltpunt van 't zuivere Li_2O te bepalen, vrij van eenig peroxyde. Ofschoon de temperatuur ditmaal tot 1625° C. opgevoerd werd, kon *geen* effekt gevonden worden. 't Kroesje was bij deze temperatuur, evenals vroeger bij 1580° als een ballon opgeblazen, echter *niet* gebarsten. Bij opening bleek 't oxyde wel samengesinterd, maar nog *niet* gesmolten te zijn, er was slechts een onbeteekenend spoor van 't peroxyde gevormd. Het smeltpunt van 't Li_2O ligt dus, overeenkomstig de opgave van Troost, zéér hoog; volgens dezen auteur waarschijnlijk wel in de buurt van het platinasmeltpunt, of wat lager, bij een 1700° C.

Voor het Li_4SiO_4 werd op deze wijze eveneens eenige malen het smeltpunt bepaald, en bij 12640 M. V. (zonder korrectie) gevonden, wanneer het zware, 0,6 mM. dikke thermoelement gebezigd werd. De korrektie voor deze temperatuur bedroeg — 35 M. V.; het smeltpunt kan dus op **1256°** C. gesteld worden. 't Warmte-effekt is niet groot; doch bij goede bevestiging van het thermoelement aan den eenigzins naar binnen gedrukten bodem van 't kroesje, is 't warmte-effekt duidelijk op de verhittingskromme gelokaliseerd; bij afkoeling stolde het silikaat bij 1249° C.

Het is mogelijk, dat deze temperatuur van 1256° C. inderdaad een steil, en weinig uitgestrekt maximum voorstelt. Echter hebben wij nog eenige proeven gedaan, om met behulp derzelfde methode iets omtrent het verloop der kromme, voor mengsels met nòg grooter Li_2O-gehalte, te weten te komen. Zoo vonden wij bijv. bij een preparaat, dat 54 Gew.proc. Li_2O bevatte (= 71 Mol.proc.), een duidelijk warmte-effekt bij 1405° C., even vóórdat 't kroesje uiteenscheurde door de enorme dampspanning. Het is dus ten slotte zéér wel mogelijk, dat toch deze temperatuur van 1256° C. aan eene „transformatie"-temperatuur beantwoordt, waarbij 't orthosilikaat onder dissociatie vloeibaar wordt.

§ 13. *Mikroskopische bepalingen.* Alle preparaten werden mikroskopisch onderzocht, en het resultaat met dat der thermische onderzoeking in elk geval vergeleken. Het is ons een aangename plicht, hier Dr. F. E. Wright te *Washington* te danken voor zijne bereidwilligheid, de door ons toegezonden preparaten nog eens te willen nagaan, en voor de welwillende inlichtingen, die hij ons in twijfelachtige gevallen wel heeft willen geven.

Als resultaat van deze onderzoekingen kan in 't algemeen gezegd worden, dat de mikroskopische kontrôle in alle opzichten de in het voorgaande getrokken besluiten uit het thermische onderzoek, heeft bevestigd. De preparaten zijn naar volgorde van het opklimmend gehalte aan Li_2O gerangschikt.

a. 91.8 Gew.Proc. SiO_2 (= 84.7 Mol.Proc.).

Het preparaat vertoont twee bestanddeelen: vooreerst eene stof met zeer zwakke dubbelbreking, en een brekingsindex van cirka 1.480. Zij is in onregelmatige, door de andere komponent heen verspreide vezels en korrels aanwezig. Deze stof is dus blijkbaar niet anders dan α-tridymiet.

Daarnevens vindt men een sterker dubbelbrekende stof van positief karakter, wier brekingsindex ca. 1.545 bedraagt, en die eene dubbelbreking van ongeveer 0.020 bezit; dit is het bisilikaat. Eene vorming van vaste oplossingen van bisilikaat in tridymiet, waartoe wij eerst meenden te moeten besluiten, vindt volgens bericht van Dr. *W.* niet plaats.

b. 89% SiO_2 (= 80 Mol. Proc.). In alle opzichten analoog aan het vorige preparaat.

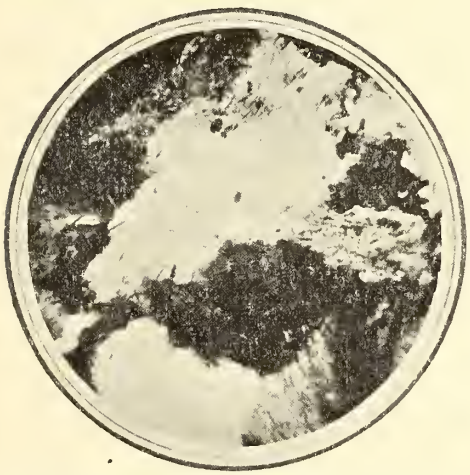


Fig. 10. 89 Gew. Proc. SiO_2. (Vergr. 50 maal).

Fig. 11. 85,2% SiO_2. (Vergr. 50 maal).

c. 85.3% SiO_2 (= 74.2 Mol. Proc.).

De hoeveelheid van 't tridymiet is belangrijk gereduceerd; het is alleen in uiterst fijne naaldjes voorhanden. Het bisilikaat vertoont zich duidelijk als plaatvormige kristallen, vermengd met tridymiet. In convergent gepolariseerd licht ziet men, dat de stof twee-assig is; doch de optische assenhoek schijnt te groot te zijn, om een volledig assenbeeld waar te nemen. Soms hebben de kristallen het uiterlijk alsof ze aan eene torsie onderworpen waren.

d. 82.1% (= 69.4 Mol. Proc.). Dit preparaat is bijna homogeen,

en bestaat uit plaatvormige kristallen; ook makroskopisch is dit te zien.

't Meest karakteristiek is het systeem van splijtingsrichtingen, hetwelk de kristallen als met een netwerk van fijne lijnen, in drie onderling loodrechte richtingen, overtrekt. Soms rechthoekige begrenzing der plaatjes en rechte uitdooving.

Brekingsindices: 1.545 parallel aan de lengterichting; 1.525 loodrecht daarop. De dubbelbreking is positief en ongeveer: 0.020. Somtijds komen tweelingen of daarnevens gekompliceerde vergroeiingen voor.

e. 79.6% SiO_2 (= 66.0 Mol. Proc.).

Het preparaat is vrijwel homogeen; alleen vindt men op de plaatvormige kristallen hier en daar enkele naaldjes, waarschijnlijk van 't metasilikaat. Een en ander zou er op wijzen, dat het bisilikaat bij zijn smeltpunt dissocieert. De dubbelbreking is positief en cirka 0.020; de brekingsindices zijn 1.545 en 1.530 ongeveer. Veel parallelvergroeiingen, ook polysynthetische tweelingsvormingen; kenmerkend zijn ook de fijne splijtingslijnen op de plaatjes. Hier en daar is een korreltje glas te bespeuren.

f. 75.7% SiO_2 (= 60.7 Mol. Proc.).

Fig. 12. 78,8 Gew. Proc. SiO_2. (Vergr. 50 maal).

Het preparaat is inhomogeen; lange naalden met $n = 1.585$ en parallele uitdooving vindt men vergroeid met de korrels en plaatjes van het bisilikaat. De indices van de naalden zijn iets kleiner dan die van zuiver Li_2SiO_3; gemeten werd o.a.: 1.595 en 1.569 aan dezelfde kristallen.

g). 71.1% SiO_2 (= 54.9 Mol. Proc.) De hoeveelheid van 't metasilikaat is sterk toegenomen; overigens als *f*.

h). 66.7% SiO_2 (= 49.7 Mol. Proc.). Homogeen preparaat van Li_2SiO_3, met de vroeger beschrevene eigenschappen. De assenhoek schijnt niet groot te zijn.

i). 63.9% SiO_2 (=46.7 Mol. Proc.). In hoofdzaak gelijkt dit preparant op het vorige; hier en daar zijn al stukjes van 't zwakker dubbelbrekende, doch sterker lichtbrekende (n = ca. 1.60) orthosilikaat zichtbaar.

De dan volgende preparaten zijn aan *i*. analoog; de hoeveelheid van het metasilikaat neemt voortdurend af tegenover het sterk er mede vergroeid zijnde orthosilikaat. Het laatste vooral in ronde of veelhoekige korrels, soms met eigenaardige tweelingsvormen. De prepa-

raten, wier bruto samenstelling zeer nabij die van 't $Li_4 Si O_4$ komt, vertoonen het orthosilikaat soms in sterk aangegrepen toestand; ook de immersie-vloeistoffen schijnen door 't vrijgeworden alkali gedeeltelijk aangegrepen te worden, wat de waarneming vaak bemoeilijkt.

Het feit, dat de kristallen van het orthosilikaat vaak min of meer aangegrepen schijnen, zou er mede voor pleiten, dat de temperatuur van 1256° C. eer als eene „transformatietemperatuur" beschouwd moet worden, bij welke dus de verbinding onder ontleding vloeibaar wordt.

Hiermede is in hoofdzaak het diagram van 't systeem: SiO_2—Li_2O bekend te achten; wegens de vluchtigheid van het oxyde zal het toch wel voorloopig onmogelijk blijken om 't gedrag der stoffen bij concentraties tusschen ortho-silikaat en Li_2O in alle bijzonderheden te onderzoeken.

Groningen, Februari 1914. *Anorg. Chem. Lab. d. Rijks-Universiteit.*

Physiologie. — De Heer Wertheim Salomonson biedt eene mededeeling aan: „*Electrocardiogrammen van overlevende menschelijke embryonen*"

Door de welwillendheid van Prof. H. Treub was ik in de gelegenheid electrocardiogrammen te maken van 3 nog jonge menschelijke embryonen. Deze werden allen operatief geboren, voornamelijk wegens extrauterine graviditeit.

De leeftijd der embryonen was naar de lengte te oordeelen $6^1/_2$ week, 5 maanden en 8 weken. Deze leeftijden beantwoordden ook aan de anamnestische gegevens die mij verstrekt werden.

Daar de operaties in de Universiteits-vrouwenkliniek plaats grepen, en de embryonen in mijn laboratorium in het Binnengasthuis, op 1.5 KM. afstand onderzocht moesten worden, terwijl de mogelijkheid van een telecardiographische registreering uitgesloten was, verliepen bijna 20 minuten tusschen de geboorte van den foetus en het begin van het registreeren.

Het embryo werd overgebracht in bloedwarme oplossing van Ringer. In het laboratorium werd het onmiddelijk in de verwarmde vochtige kamer geplaatst, die ik indertijd bij mijn onderzoek van kippenembryonen gebruikt had. De afleiding geschiedde van het bovenste deel van den thorax, het onderste gedeelte van het abdomen.

De resultaten, bij het eerste embryo verkregen, waren niet zeer bemoedigend. Ik vermoed dat de foetus nagenoeg afgestorven was. In ieder geval waag ik niet daaraan eenige beteekenis te hechten.

De tweede en derde foetus leverden echter ieder een reeks van bruikbare curven.

Het zij mij vergund eerst de curven van het laatste embryo te toonen, welke met een snelheid van 20 mm. per seconde en een snaargevoeligheid van 30 mm. per millivolt bij een bijna 1100-malige vergrooting geschreven zijn.

Bij de beschouwing der negatieven valt op dat de hartswerking niet geheel regelmatig is. Vooreerst toch is het interval tusschen de enkele contracties niet gelijk. Vervolgens wezen de complexen van elke contractie verschil aan. In den beginne ziet men daarbij 2 vormen, die afwisselend optreden. Later vertoont zich nog even een tusschenvorm, terwijl eindelijk slechts een der beide eerst bedoelde vormen opgeschreven wordt.

Ten slotte valt nog op dat nergens verheffingen gezien worden die met zekerheid als *P*-toppen mogen worden beschouwd.

De beide eerste vormen gelijken het meest op de atypische complexen die voor den dag komen wanneer de prikkel die de hartswerking inleidt, uitgaat van den linker of rechter bundel in het prikkelgeleidingssysteem van het hart. In den beginne treden afwisselend complexen op van den vorm *A*, waarbij de prikkel in den rechter bundel begint, en van den vorm *B*, waarbij deze in den linker ventrikel zijn uitgangspunt heeft. Daarbij wordt eerst een *B*-contractie vrij snel door een *A*-contractie gevolgd.

In een ietwat later geschreven curve komt reeds een *B*-vorm voor die niet door een *A*-vorm gevolgd wordt. In een volgend negatief zien wij achter elkaar 2 complexen die vrij sterk gelijken op den *A*-vorm, doch waarvan de tophoogte veel geringer is. Daarna verdwijnen de *A*-vormen volkomen en zien wij voortdurend *B*-vormen optreden. De amplitudo daarvan wordt voortdurend kleiner. Ten slotte wordt de curve zeer onregelmatig, treden allerlei kleine onregelmatige atypische complexen op.

Bij het tweede embryo, dat een lengte van 26 cm. bezat, was de thorax door Prof. Treub geopend, daar hij twijfelde of zich het hart nog wel contraheerde.

Bij dezen foetus traden de hartcontracties groepsgewijze op, soms in groepen van 20—30 soms in groepen van 2—5 samentrekkingen, geheel zooals dit ook dikwijls bij kippenembryonen gezien werd.

De contracties zelve waren alle van een atypischen vorm, en wel van vorm *B*, dus met een afdalend begin. Gewoonlijk was de eerste contractie van een groep zeer klein, terwijl de volgende grooter werden. Bij het eindigen van een groep geschiedde dat ophouden steeds abrupt.

In de afdalende lijn traden in elk complex eenige onregelmatige schommelingen op, waarna de lijn verder scherp afdaalt, weder op-

steeg en een stompen bovenwaarts gerichten top vormt, gewoonlijk met een kleinen top er vòòr.

Tusschen deze abnorme complexen traden reeds spoedig andere abnorme complexen op, eveneens beginnend met een diepe daling, doch van veel grooteren duur. Nog later werd het aantal dier langzamere complexen nog grooter, terwijl de beginvorm geheel verdween. Ten slotte bestond de curve uit een reeks van vrij wel voortdurend afwisselende en veranderende vormen.

Een verklaring van deze curven stuit op groote moeilijkheden. Zeker is het dat de electrocardiagrammen betrekking hebben op buitengewoon abnormale omstandigheden. Wij hebben een hart vóór ons dat nog niet volledig ontwikkeld is, waarin de beide helften nog vrij met elkander communiceeren en waar ook de ductus Botalli nog open is. Een embryo met een dusdanig onrijp hart wordt in het begin van zijn ontwikkelingsperiode asphyctisch gemaakt, zonder dat longademing kan intreden, ja zelfs lang voordat de normale bloedsomloop kan beginnen. Bovendien is het geheele vaatsysteem bloedleeg, zoodat het hart plotseling geen bloed meer kan voortpompen door het lichaam en door den placentairkringloop. De gevolgen zijn dus niet zéér gemakkelijk zelfs maar bij benadering te overzien.

Op één punt kan echter gewezen worden. De gewone prikkel voor een normale hartcontractie ontstaat in de nabijheid van den rechter sinus venosus. Hiervoor is op den duur de aanwezigheid van een vaatinhoud, dus de aanvoer van veneus bloed noodig. Waar deze ontbreekt en ook definitief blijft ontbreken, daar mogen wij verwachten, dat spoedig de automatische regeling van uit den sinusknoop haar werk neerlegt. Dan kunnen echter nog andere deelen van het prikkelingsgeleidingssysteem deze werking ten deele overnemen. Bij het embryo N°. 3 geschiedt dit in den beginne van het registreeren vermoedelijk afwisselend links en rechts, ten slotte alleen nog links. Er trad dus een tijdelijke ventrikelautomatie op. Ten slotte toen in de vermoeide spier de stofwisselingsproducten zich voortdurend meer en meer ophoopten ontstond in elk deel van de spier de „diathèse de contracture", en zagen wij langdurende onregelmatige, wurgende, bijna tonische contracties optreden. Bij het blootliggend hart van embryo 2 konden wij inderdaad het optreden dier contractie gelijktijdig met de verlengde complexen gemakkelijk waarnemen.

Wanneer wij de complexen die het tweede embryo in den beginne aanbood ook als een uiting van een tijdelijke kamerautomatie opvatten, dan is vermoedelijk de eigenaardige schommeling in het begin van elk complex als een terugloopende boezemcontractie te

beschouwen. Met het oog op het ongeveer gelijktijdig optreden daarvan met het begin van het ventrikelcomplex zou dan het uitgangspunt van den prikkel niet in den ventrikel te zoeken zijn, doch ergens op de grens tusschen aurikel en ventrikel. Bij den gewonen B-vorm ontbreekt deze beginschommeling geheel en bij de zeldzame klinische vormen van terugloopende geleiding vindt men den omgekeerden p-top na den R-top. Ik denk echter dat een verder onderzoek later een behoorlijke verklaring zal kunnen geven.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" XIII.

Wij beschouwen thans het geval dat de stof F eene der komponenten is; het is duidelijk dat wij dan de verzadigingskurven onder eigen dampdruk en de kookpuntskurven op dezelfde wijze kunnen afleiden als dit in de vorige mededeelingen voor een ternaire en binaire stof is geschied.

Wij nemen de komponent B als vaste stof en kiezen nu eene T en P zoo, dat zich geen damp vormt en de isotherme alleen uit de verzadigingskurve rs van fig. 1 bestaat. Bij drukverlaging treedt nu ergens een gasveld en het veld LG op; deze velden kunnen in verschillende punten ontstaan; in fig. 1 kan men zich het veld LG, welks vloeistofkurve door ed is aangegeven, in C ontstaan denken. Ook kunnen zich twee of meer dezer velden in verschillende punten van den driehoek vormen en later op verschillende wijze verdwijnen en samenvloeien.

Wij kunnen nu, naargelang de verschijnselen in de binaire stelsels BC en BA, verschillende hoofdgevallen onderscheiden.

I. Noch in het binaire systeem BC noch in het binaire systeem BA vertoont het evenwicht vloeistof—gas een maximum- of minimumdrukpunt.

II. In het binaire systeem BC of in het binaire systeem AB of in beide vertoont het evenwicht vloeistof—gas een maximum- of minimumdrukpunt.

Wij beschouwen alleen het eerste geval, zoodat een veld LG zoowel de zijde BC als de zijde BA slechts één keer doorsnijdt. Wij kunnen nu de volgende gevallen onderscheiden.

1°. Bij drukverlaging of T-verhooging schuift het veld LG met zijne vloeistoflijn voorop langs CB van C naar B en langs AB van A naar B.

2°. Bij drukverlaging of T-verhooging schuift het veld LG met zijne vloeistoflijn voorop langs BC van B naar C en langs BA van B naar A. De beweging is dus tegengesteld aan die sub 1°.

3°. Bij drukverlaging of T-verhooging schuift het veld LG met zijne vloeistofkurve voorop eerst langs CB van C naar B en daarna langs BA van B naar A of omgekeerd van A uit langs B naar C.

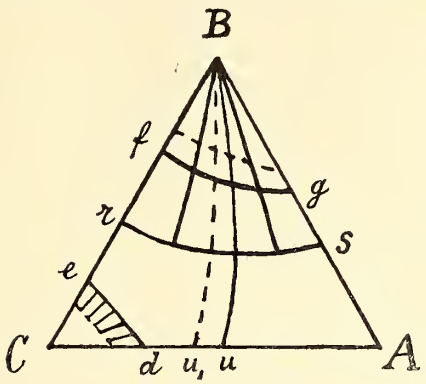


Fig. 1.

In het sub 1°. genoemde geval denke men zich b.v. dat het gasveld bij drukverlaging in C (fig. 1) ontstaat, zich dan over den driehoek uitbreidt en ten slotte het punt B bereikt. Het eene uiteinde van het veld LG schuift dan bij drukverlaging met zijn vloeistofkurve voorop van C naar B, het andere eerst van C naar A en vervolgens van A naar B. Men kan zich zich dit geval ook denken als het gasveld in A of in een punt van CA of ergens binnen den driehoek ontstaat. Men kan zich dit geval ook nog denken als er verschillende gasvelden ontstaan, b.v. in A en C, die later samenvloeien.

In het geval sub 2°. denke men zich dat het gasveld bij drukverlaging in B ontstaat; fg (fig. 1) kan dan de vloeistofkurve van een veld LG voorstellen; de in de nabijheid liggende gestippelde kurve is dan de dampkurve. Bij drukverlaging schuift dit veld LG dan langs BC van B naar C en langs BA van B naar A.

In het geval sub 3°. kan men zich b.v. denken dat bij drukverlaging het veld LG in C ontstaat en in A verdwijnt. Bij drukverlaging schuift dit veld dan met zijne vloeistofkurve voorop langs BC van C naar B en langs CA van C naar A. Is het eene uiteinde in B, dan is het andere nog ergens op CA; in fig. 1 is Bu de vloeistof- en Bu_1 de dampkurve van een dergelijk veld. Bij verdere drukverlaging schuift dit veld nu naar punt A; zoodra het eene uiteinde punt B verlaten heeft, krijgt het natuurlijk weer een zekere breedte.

Beschouwen wij eerst het evenwicht $B + L + G$ van het binaire stelsel $B\,C$. Stelt men de hoeveelheid C in de vloeistof door y en in den damp door y_1 voor, dan heeft men:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W_y}{\Delta V_y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin:

$$\frac{\Delta W_y}{T} = H_1 - \eta - \frac{y_1}{y}(H-\eta) \text{ en } \Delta Vy = V_1 - v - \frac{y_1}{y}(V-v). \quad (2)$$

Bij lagere P en T zijn ΔW_y en ΔV_y positief; bij lagere P en T zal de P, T—kurve dus uit een opstijgend gedeelte bestaan. Het is nu de vraag of deze kurve in haar verder verloop (al of niet)

een maximumdruk- en een maximumtemperatuurpunt zal vertoonen. Wij zullen, daar B de vaste stof is, C het oplosmiddel noemen. $y_1 < y$ beteekent dan dat de concentratie van het oplosmiddel in den damp kleiner is dan in de vloeistof; of ook (daar $1-y_1 > 1-y$) dat de concentratie van de vaste stof in den damp grooter is dan in de vloeistof. Wij zullen dit zoo uitdrukken: het oplosmiddel is minder vluchtig dan de vaste stof. $y_1 > y$ beteekent dan: het oplosmiddel is vluchtiger dan de vaste stof. Wij onderscheiden nu twee gevallen.

$y_1 < y$. Daar $H_1 - \eta > H-\eta$ en $V_1 - v > V-v$ is, zoo kunnen ΔW_y en ΔV_y nooit nul of negatief worden. De P, T-kurve bestaat dus alleen uit een met de temperatuur opstijgend gedeelte zonder maximumdruk- of maximumtemperatuurpunt; zij heeft hare hoogste P en T in het minimum-smeltpunt van de vaste stof.

$y_1 > y$. Als $y_1 : y$ grooter dan 1 is, dan kan dit quotient toch kleiner dan $(H_1-\eta) : (H-\eta)$ zijn zoodat in de P,T-kurve weer maximumdruk- en maximumtemperatuurpunt ontbreken. Wordt $y_1 : y$ echter grooter dan $(H_1-\eta) : (H-\eta)$ terwijl het kleiner dan $(V_1-v) : (V-v)$ blijft, dan kan alleen een $\Delta W_y = o$ worden en treedt dus alleen een maximumdrukpunt op. Opdat ΔV_y ook nul kunne worden moet $V-r > 0$ zijn en, daar V_1-v over het algemeen tienduizenden malen zoo groot is als $V-v$, moet $y_1 : y$ eene zeer groote waarde verkrijgen. De P, T-kurve heeft dan daar ΔW_y en ΔV_y nul kunnen worden een maximumdruk- en maximumtemperatuurpunt. Wij vinden dus: de P, T-kurve van het binaire evenwicht $B + L + G$ is eene met de temperatuur stijgende kurve, als het oplosmiddel minder vluchtig of slechts weinig vluchtiger is dan de vaste stof; zij kan een maximumdrukpunt vertoonen, als het oplosmiddel veel vluchtiger is dan de vaste stof; zij kan behalve een maximumdrukpunt ook nog een maximumtemperatuurpunt hebben, als het oplosmiddel duizenden malen vluchtiger is dan de vaste stof en deze onder volumetoename smelt[1]).

Beschouwen wij thans de verzadigingskurven onder eigen dampdruk van B; wij nemen daartoe eerst het geval sub 1°. Wij kiezen nu de T en P zoo, dat de verzadigingskurve van B door $r\,s$ en de vloeistofkurve van het veld $L\,G$ door $e\,d$ in fig. 1 voorgesteld wordt. Bij drukverlaging nadert $e\,d$ tot $r\,s$; wij nemen aan dat het eerste gemeenschappelijke punt door het samenvallen van r en s ontstaat: dit punt is in fig. 2 door h voorgesteld. Op dezelfde wijze als voor het geval dat de vaste stof eene binaire verbinding is, kan men nu aantoonen dat $e\,d$ en $r\,s$ elkaar in h niet raken en dat, ofschoon P_h

[1]) Zie ook Ph. Kohnstamm, deze verslagen **15**. 732 (1907).

de hoogste druk is waarbij het stelsel $F + L + G$ optreedt, het punt h toch geen maximum drukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk is. De bij h behoorende damp is in fig. 2 door h_1 aangegeven.

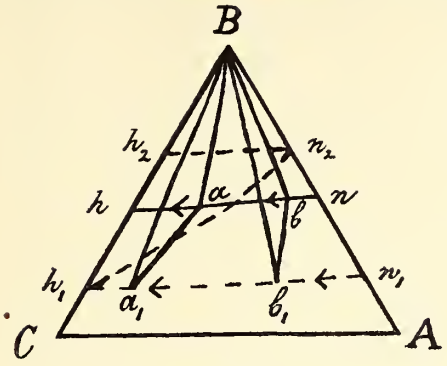


Fig. 2.

Verlaagt men den druk nog verder, dan schuift het snijpunt van $e\,d$ en $r\,s$ uit fig. 1 binnen den driehoek; in fig. 2 is een dergelijk snijpunt door a en het bijbehoorende damppunt door a_1 voorgesteld. Uit de wijze, waarop de driephasendriehoek ontstaat, volgt dat deze zijne zijde vast-gas (Ba_1) naar BC moet keeren.

Als nu bij verdere drukverlaging de kurven ed en rs van fig. 1 elkaar slechts in één punt blijven snijden, dan vallen bij een druk P_n de punten s en d uit fig. 1 in een punt n van fig. 2 samen; kurve $e\,d$ ligt dan geheel binnen den sector $B\,r\,s$. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk wordt nu in fig. 2 door $h\,n$ en de bijbehoorende dampkurve door $h_1\,n_1$ voorgesteld; de druk neemt in de richting der pijlen, dus van n uit naar h toe. P_h is dus de hoogste en P_n de laagste druk, waarbij het evenwicht $F + L + G$ optreedt, zonder dat echter h een maximum- en n een minimumdrukpunt der kurve is. Verder ziet men dat bij drukverandering de draaiing der driephasendriehoeken $B\,a\,a_1$ en $B\,b\,b_1$ in overeenstemming is met de vroeger afgeleide regels.

Bij bovenstaande afleiding hebben wij aangenomen, dat de curven ed en rs van fig. 1 elkaar bij elken druk slechts in één punt snijden. Men kan zich echter ook voorstellen dat na de vorming van het eerste snijpunt er een tweede ontstaat door het samenvallen van d en s (fig. 1). De vloeistofcurve van het veld LG loopt dan in fig. 1 van S uit eerst buiten en daarna binnen den sector Brs.

Bij verdere drukverlaging schuiven de beide snijpunten nu naar elkaar toe en vallen bij een druk P_m in een niet in de figuur geteekend punt m samen; het bijbehoorende damppunt m_1 ligt dan met m en B op eene rechte lijn. De druk P_m is dan de laagste druk, waarbij nog het evenwicht $B + L + G$ bestaan kan; m en m_1 zijn minimumdrukpunten der kurven hm en h_1n_1.

Uit de wijze van ontstaan van den driephasendriehoek Bbb_1 in de nabijheid van BA is het duidelijk dat deze nu eene andere ligging moet hebben als in fig. 2; zijn conjugatielijn vast—gas, dus Bb_1, moet tusschen Bb en BA liggen. Twee driephasendriehoeken, aan

weerszijden van het minimumdrukpunt gelegen, keeren dus hunne zijde vast-vloeistof naar elkaar toe.

In de beide vorige gevallen hebben wij aangenomen dat het eerste gemeenschappelijke punt van ed en rs door het samenvallen van e en r ontstaat. Wij nemen thans aan dat beide kurven elkaar in een binnen den driehoek gelegen punt M raken; het bijbehoorende damppunt M_1 ligt dan met M en B op eene rechte lijn. De druk P_M is dan de hoogste druk, waarbij het evenwicht $B + L + G$ optreedt.

Bij drukverlaging ontstaan er nu twee snijpunten van ed en rs; het eene verdwijnt als r en e, het andere als d en s samenvallen. Men krijgt dan weer eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk zooals hn en eene bijbehoorende dampkurve, zooals h_1n_1 in fig. 2; de niet geteekende punten M en M_1 zijn maximumdrukpunten. Het is duidelijk dat men zich thans in fig. 2 de zijde Ba van den driephasendriehoek Baa_1 tusschen Ba_1 en BC moet denken.

Beschouwt men op overeenkomstige wijze als boven ook de gevallen sub 2° en 3°, dan vindt men:

de verzadigingskurven onder eigen dampdruk hebben een eindpunt op BC en een op BA (kurve hn in fig. 2); op deze kurve treedt al of niet een maximum- of minimumdrukpunt op. De bijbehoorende dampkurve ligt ten opzichte van hn in het geval sub 1° zooals h_1n_1, in het geval sub 2° zooals h_2n_2 en in het geval sub 3° zooals h_1n_2 (of h_2n_1).

Wij hebben vroeger gezien dat de verzadigingskurven onder eigen dampdruk van eene ternaire en binaire stof F bij temperaturen boven het minimumsmeltpunt van F exphasig worden. Bij de afleiding dezer kurven voor de binaire stof F hebben wij gezien dat hierbij het maximumtemperatuurpunt van het binaire stelsel $F+L+G$ een rol speelt en dat deze kurven in de nabijheid van dit punt optreden [Punt H in fig. 4—6 (XI)]. Hetzelfde geldt nu ook voor de verzadigingskurven onder eigen dampdruk van den komponent B; wij zullen deze, daar bij de kookpuntskurven overeenkomstige verschijnselen optreden, hier niet nader bespreken.

Beschouwen wij thans de kookpuntskurven van den komponent B; wij nemen eerst deze kurven bij drukken lager dan de druk in het minimumsmeltpunt van B; men vindt dan: de kookpuntskurven hebben een eindpunt op BC en een op BA (kurve hn in fig. 2); op deze kurve treedt al of niet een maximum- of minimumtemperatuurpunt op. De bijbehoorende dampkurve ligt ten opzichte van hn in het geval sub 1° zooals h_1n_1, in het geval sub 2° zooals h_2n_2 en

in het geval sub 3° zooals $h_1 n_2$ (of $h_2 n_1$). Wil men in fig. 2 de driephasendriehoeken Baa_1 en Bbb_1 hun stand laten behouden, dan moeten de pijlen in tegenovergestelde richting wijzen en neemt de temperatuur dus van h uit naar n toe.

Uit de vorige afleidingen volgt in welke richting de driephasendriehoeken vast—vloeistof—gas draaien bij drukverandering (bij constante T) of bij temperatuursverandering (bij constante P). Hieruit volgt ook de invloed van een derde stof op den druk (bij constante T) of op de temperatuur (bij constante P) van het binaire evenwicht $B + L + G$.

Men kan deze uitkomsten ook langs den volgenden weg afleiden. Wij stellen de hoeveelheid A eener phase door x (of x_1), de hoeveelheid C door y (of y_1) en de hoeveelheid B door $1-x-y$ (of $1-x_1-y_1$) voor. Wij leggen dus den oorsprong van ons coördinatenstelsel in het hoekpunt B, de X-as langs zijde BA en de Y-as langs zijde BC van den driehoek. Voor de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van B geldt dan:

$$(xr + ys)\,dx + (xs + yt)\,dy = A\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$[(x_1 - x)\,r + (y_1 - y)\,s]\,dx + [(x_1 - x)\,s + (y_1 - y)\,t]\,dy = C\,dP \quad (4)$$

Om de kookpuntskurve te hebben moeten wij in (3) $A\,dP$ door $-B\,dT$ en $C\,dP$ door $-D\,dT$ vervangen.

In het eindpunt dezer beide kurven op de zijde BC is $x = 0$; wij vinden dan:

$$\frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\frac{x_1}{x} - \frac{y_1}{y}}{\Delta V y} \quad \text{en} \quad \frac{1}{RT^2}\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\frac{y_1}{y} - \frac{x_1}{x}}{\Delta W y}. \quad (5)$$

In het eindpunt dezer beide kurven op de zijde BA is $y = 0$; wij vinden dan:

$$\frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dy}\right)_{y=0} = \frac{\frac{y_1}{y} - \frac{x_1}{x}}{\Delta V x} \quad \text{en} \quad \frac{1}{RT^2}\cdot\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=0} = \frac{\frac{x_1}{x} - \frac{y_1}{y}}{\Delta W x}. \quad (6)$$

Hierin is:

$$\Delta V_x = V_1 - v - \frac{x_1}{x}(V - v) \qquad \Delta V_y = V_1 - v - \frac{y_1}{y}(V - v)$$

$$\frac{\Delta W_x}{T} = H_1 - \eta - \frac{x_1}{x}(H - \eta) \qquad \frac{\Delta W_y}{T} = H_1 - \eta - \frac{y_1}{y}(H - \eta).$$

Men vindt hieruit gemakkelijk dat de betrekking 11 (XI) en de daaruit afgeleide regels ook gelden bij toevoeging van een derde stof aan een binair evenwicht $B + L + G$.

Wij kunnen, evenals in de vorige mededeeling, ook in (5) en (6)

de perspectievische concentraties S en S_1 van de nieuwe stof invoeren. S is dan het stuk dat door de lijn B-vloeistof, S_1 het stuk dat door de lijn B-damp van de zijde CA (fig. 2) wordt afgesneden. Ligt het binaire evenwicht $B + L + G$ op $BC\,(x = 0)$, zoodat A de nieuwe stof is, dan moet men deze stukken natuurlijk van C uit meten; ligt het binaire evenwicht op $BA\,(y = 0)$, zoodat C de nieuwe stof is, dan moet men ze van A uit meten.

Ligt het binaire evenwicht $B + L + G$ op zijde $BC\,(x = 0)$, dan vindt men:

$$S = \frac{x}{x+y} \quad \text{en} \quad S_1 = \frac{x_1}{x_1+y_1}$$

Substitueert men hieruit de waarden van y en y_1 in (5) dan vindt men:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} &= \frac{1}{\Delta V_y}\cdot\frac{x_1}{x}\cdot\left(1-\frac{S}{S_1}\right) \\ \text{en} \qquad \frac{1}{RT^2}\cdot\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} &= -\frac{1}{\Delta W_y}\cdot\frac{x_1}{x}\left(1-\frac{S}{S_1}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (7)$$

Daar S en S_1 zeer klein zijn is $(1—S_1) : (1—S) = 1$ gesteld.

Ligt het binaire evenwicht $B + L + G$ op zijde $BA\,(y=0)$, dan vindt men uit (6)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dy}\right)_{y=0} &= \frac{1}{\Delta V_x}\cdot\frac{y_1}{y}\left(1-\frac{S}{S_1}\right) \\ \text{en} \qquad \frac{1}{RT^2}\cdot\left(\frac{dT}{dy}\right)_{y=0} &= -\frac{1}{W\Delta_x}\cdot\frac{y_1}{y}\left(1-\frac{S}{S_1}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (8)$$

Men ziet dat (7) en (8) met (14) en (15) (XI) overeenstemmen; men kan hieruit nu voor de toevoeging van een nieuwe stof aan het binaire evenwicht $B + L + G$ dezelfde regels afleiden als in mededeeling XI voor het evenwicht $F + L + G$ is geschied. Men moet hierbij echter bedenken dat thans S en S_1 positief zijn. Men ziet dat de ligging der driephasen-driehoeken in fig. 2 met deze regels in overeenstemming is.

In mededeeling XII hebben wij op verschillende wijzen vorm en ligging afgeleid van de verzadigingskurven onder eigen dampdruk in de nabijheid van het maximumtemperatuurpunt en van de kookpuntskurven in de nabijheid van het maximumdrukpunt van het binaire evenwicht $F + L + G$.

Dit alles geldt ook als de vaste stof een der komponenten is. Hierbij moet men echter in het oog houden dat in het binaire stelsel $B + L + G$ niet altijd een druk- en temperatuurmaximum optreedt,

wat in het binaire stelsel $F + L + G$ wel het geval is. Wij zullen deze regels daarom thans op de volgende wijze uitdrukken.

Zij H in fig. 5 en 6 (XI) een maximumtemperatuurpunt van het binaire evenwicht $B + L + G$. De verzadigingskurve onder eigen dampdruk van B verdwijnt bij T-verhooging in H [fig. 5 (XI)] als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof grooter is dan in den damp; zij verdwijnt niet in H [fig. 6 (XI)] als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof kleiner is dan in den damp.

Denkt men zich in fig. 5 en 6 (XI) H door het maximum-drukpunt Q van het evenwicht $B + L + G$ vervangen en de pijltjes in tegenovergestelde richting, dan heeft men: bij P-verhooging verdwijnt de kookpuntskurve in Q [fig. 5 (XI)] als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof grooter is dan in den damp; zij verdwijnt niet in Q [fig. 6 (XI)] als de concentratie van de nieuwe stof in de vloeistof kleiner is dan in den damp.

Met concentratie is in het bovenstaande natuurlijk de perspectievische concentratie bedoeld.

Uit de beteekenis van de perspectievische concentraties S en S_1 van een nieuwe stof volgt dadelijk:

voor evenwichten in de nabijheid der zijde BC $(x = 0)$:

is $S > S_1$ dan is ook $y_1 : y > x_1 : x$ en omgekeerd,

is $S < S_1$ „ „ „ $y_1 : y < x_1 : x$ „ „

voor evenwichten in de nabijheid van zijde BA $(y = 0)$:

is $S > S_1$ dan is ook $x_1 : x > y_1 : y$ en omgekeerd,

is $S < S_1$ „ „ „ $x_1 : x > y_1 : y$ „ „

Bij drukverhooging verandert de kookpuntskurve hn uit fig. 2 haar ligging en vorm om ten slotte te verdwijnen. Dit kan op verschillende wijzen gebeuren, die wij thans zullen beschouwen. Bij de afleiding der kookpuntskurven van de binaire stof F hebben wij gezien dat het maximumdrukpunt Q van het binaire stelsel $F + L + G$ een rol speelt; het is duidelijk dat dit ook bij de kookpuntskurven van de stof B het geval is.

Wij hebben vroeger gezien dat wij, wat de beweging van het veld LG bij P-verlaging of T-verhooging betreft, de drie hiervoor sub 1°, 2° en 3° genoemde gevallen kunnen onderscheiden. In het sub 1° genoemde geval is zoowel het oplosmiddel C als A vluchtiger dan de vaste stof B; er kan dus al of niet op BC een maximum-drukpunt van het binaire evenwicht $B + L + G$ liggen; hetzelfde geldt voor de zijde BA.

In het geval sub 2° zijn beide oplosmiddelen A en C minder

vluchtig dan de stof B; er kan dus noch op BA noch op BC een maximumdrukpunt liggen.

In het sub 3° genoemde geval is C vluchtiger, A echter minder vluchtig dan de stof B; op BC treedt dus al of niet een maximumdrukpunt op; op BA is dit echter niet mogelijk.

Wat het optreden van een maximumdrukpunt in de beide binaire stelsels $B + L + G$ betreft, kunnen wij dus drie gevallen onderscheiden:

a. er treedt géén, *b.* er treedt één, *c.* er treden twee maximumdrukpunten op.

In het geval sub *a* neemt de druk van het binaire evenwicht $B + L + G$ van C uit langs CB en van A uit langs AB tot in B toe (fig. 2). Bij drukverhooging schuiven de punten h en n dus naar B toe; bij P_B (de druk van het minimumsmeltpunt van B) verdwijnt de kookpuntskurve in B.

In het geval sub *b* heeft één der beide binaire evenwichten $B + L + G$ een drukmaximum, in fig. 3 door het punt Q voorgesteld. De druk neemt dus van C uit langs BC tot in Q, en van A uit, eerst langs AB en daarna langs BC, eveneens tot in Q toe. Bij drukken, lager dan P_B hebben de kookpuntskurven dus één uiteinde op AB en een op BC tusschen C en Q; bij drukken tusschen P_B en P_Q ligt het eene eindpunt op BQ en het andere op CQ.

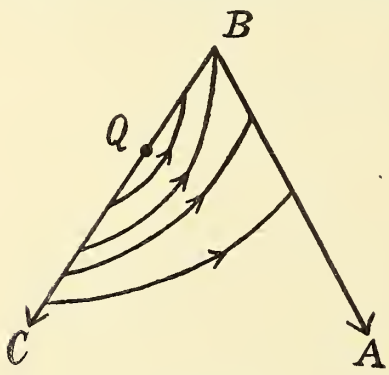


Fig. 3.

In de nabijheid van het punt Q kunnen de kookpuntskurven tweeërlei vorm hebben; in fig. 3 is aangenomen dat zij bij drukverhooging in Q verdwijnen. In het andere geval, dat de lezer gemakkelijk zelf kan teekenen, is er eene die de zijde BC in Q raakt en verdwijnen ze in een punt binnen den driehoek. Een deel dezer kurven heeft dan noodzakelijk een maximum- en een minimumtemperatuurpunt.

Uit de ligging der kookpuntskurven in de nabijheid van het punt Q volgt dat $S > S$, en dus ook $y_1 y > x_1 : x$ aangenomen is, of met woorden: voegt men aan het op de zijde BC ($x = o$) liggende binaire evenwicht $B + L + G$ de stof A toe, dan is haar perspectievische concentratie in de vloeistof grooter dan in den damp. Bedenkt men dat ΔW_y tusschen Q en C positief en tusschen Q en B negatief is, dan volgt uit (5) of (7) dat op de kookpuntskurven in

de nabijheid van Q de temperatuur in de richting der pijltjes moet toenemen.

In het geval sub c hebben de beide binaire evenwichten $B+L+G$ een maximumdrukpunt, in fig. 4—6 door de punten Q en Q' voorgesteld. Wij onderscheiden nu drie typen:

1° in de nabijheid van het eene maximumdrukpunt [Q fig. 4] is $S > S_1$ in de nabijheid van het andere [Q' fig 4] is $S < S_1$.

2° in de nabijheid der beide punten Q en Q' is $S < S_1$ (fig. 5).

3° in de nabijheid der beide punten Q en Q' is $S > S_1$ (fig. 6).

In elk dezer diagrammen neemt de druk dus langs BC van B en C uit naar Q en langs BA van B en A uit naar Q' toe. Bij

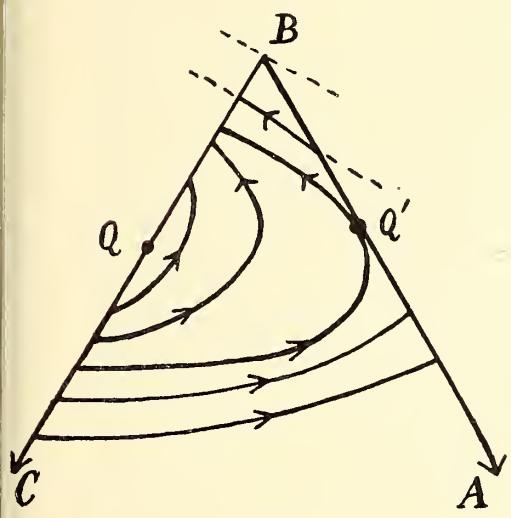


Fig. 4.

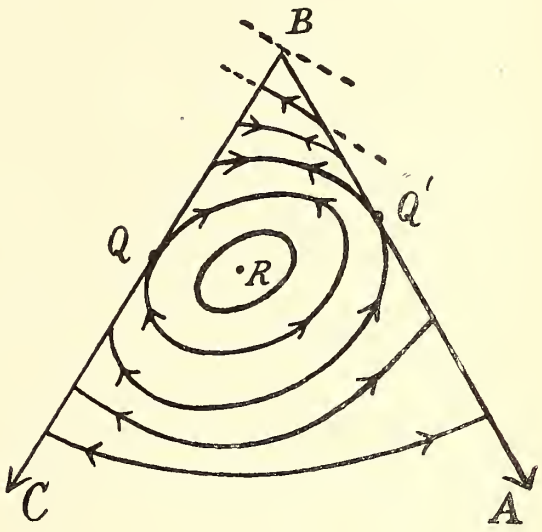


Fig. 5.

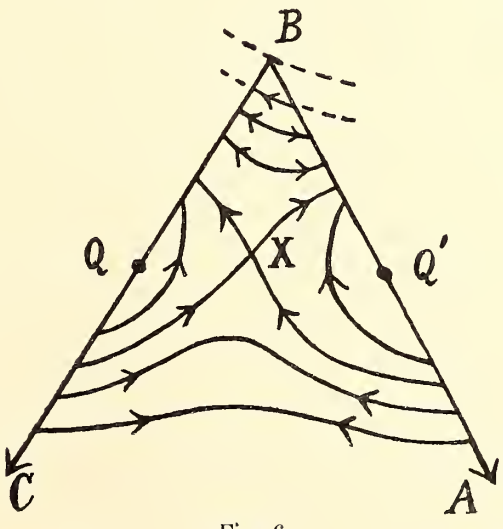


Fig. 6.

drukken lager dan P_B bestaat de kookpuntskurve dus uit een enkelen tak met het eene uiteinde op CQ en het andere op AQ'; op deze kurve treedt of een maximum — (fig. 6) of een minimumtemperatuurpunt (fig. 5) of geen dezer punten op. (fig. 4)

Bij den druk P_B treedt nu ook het punt B zelf op; P_B is nl. de druk van het minimumsmeltpunt of in dit geval, daar B een komponenten is, dus ook de druk in het tripelpunt van de stof B; bij dezen druk bestaat het unaire evenwicht vast B + vloeistof B + damp B. De kookpuntskurve van den druk P_B bestaat dus uit een tak met het eene uiteinde op CQ en het andere op AQ' en uit het geïsoleerde punt B (fig. 4—6).

Bij verdere P-verhooging ontstaan nu kookpuntskurven, die uit twee van elkaar gescheiden takken bestaan; er vormt zich nl. in de nabijheid van B een nieuwe tak met het eene uiteinde op BQ en het andere op BQ' (fig. 4—6). Bij verdere P-verhooging schuiven beide takken naar elkaar toe en bij een bepaalden druk P_X komen beide takken in een punt X samen. Dit punt X ligt nu 1° op een der zijden BA of BC 2° binnen den driehoek; in het eerste geval valt X met Q of Q' samen. In fig. 4 en 5 komen de twee takken im Q' samen, in fig. 6 in een punt X binnen den driehoek.

In fig. 4 en 5 vormt de kookpuntskurve van den druk P_Q dus een enkelen tak. Uit onze vroegere beschouwingen volgt, dat deze in Q' parabolisch gekromd is en de zijde BA in dit punt raakt. De temperatuur moet in de nabijheid van Q^1 langs deze kurve in de richting der pijltjes toenemen.

Bij verdere drukverhooging schuift de kookpuntskurve nu van punt Q' (fig. 4 en 5) uit, den driehoek binnen en kan men twee gevallen onderscheiden. Of wel, zij verdwijnt in het punt Q op zijde BC (fig. 4), of wel zij raakt in het punt Q aan de zijde BC (fig. 5). In het laatste geval schuift zij bij verdere drukverhooging dan ook van het punt Q uit den driehoek binnen, zoodat eene gesloten kurve ontstaat, die ergens binnen den driehoek in R verdwijnt.

In fig. 6 ligt het punt X waarin de beide takken der kookpuntskurve samenkomen, binnen den driehoek. Wij hebben hier een geval zooals vroeger in mededeeling X (fig. 5) beschreven. Bij verdere drukverhooging vormen zich nu weer twee van elkaar gescheiden takken, die nu echter geheel anders ten opzichte van elkaar liggen dan eerst en waarop thans de maximumdrukpunten ontbreken. Bij verdere drukverhooging verdwijnt de eene in Q en de andere in Q'.

Men kan zich, behalve de in de fig. 4—6 geschetste diagrammen, nog verschillende andere denken. Zoo kan men bijv. aannemen, dat de beide takken der kookpuntskurve niet zooals in fig. 6 in Q en

Q' verdwijnen, maar dat zij de zijden van den driehoek in deze punten raken. De kookpuntskurven bestaan dan uit twee van elkaar gescheiden takken, die beide gesloten zijn en van welke de eene in een punt tusschen Q en X en de andere in een punt tusschen Q' en X verdwijnt.

Wij zullen thans de kookpuntskurven in de nabijheid van het punt B nader beschouwen; daar in dit punt $x = o$ en $y = o$ wordt, stellen wij:

$Z = U + RT(x \log x + y \log y)$ en $Z_1 = U_1 + RT(x_1 \log x_1 + y_1 \log y_1)$

Voor het evenwicht $B + L + G$ in de nabijheid van het punt B vinden wij dan, als wij $x = \xi$ $x_1 = \xi_1$ $y = \eta$ $y_1 = \eta_1$ $P = P_B + dP$ en $T = T_B + dT$ stellen:

$$\left.\begin{array}{c} \xi_1 = K\xi \quad \eta_1 = K_1 \eta \\ RT\xi + RT\eta - (V - v)\,dP + (H - \eta_b)\,dT = 0 \\ RT\xi_1 + RT\eta_1 - (V_1 - v)\,dP + (H_1 - \eta_b)\,dT = 0 \end{array}\right\} \quad . \quad (9)$$

Hierin is ter onderscheiding van den coördinaat η de entropie van de vaste stof B door η_b voorgesteld.

Om den invloed van den druk op de ligging der kookpuntskurven te onderzoeken elimineeren wij uit (9) dT. Wij krijgen dan:

$$\xi \Delta W_x + \eta \Delta W_y = -\frac{BC - AD}{R}\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarin $BC - AD > 0$. (Zie mededeeling II).

Stelt men in (10) $dp = 0$ dan krijgt men:

$$\xi \Delta W_x + \eta \Delta W_y = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

de door het punt B gaande kookpuntskurve.

Wij nemen eerst ΔW_x en ΔW_y negatief, zoodat het sub c behandelde geval optreedt (fig. 4—6). Uit (11) volgt dat ξ en η tegengesteld teeken hebben; de kookpuntskurve van den druk P_B ligt dus, behalve in het punt B zelf, geheel buiten den driehoek.

In fig. 4—6 is een dergelijke door het punt B gaande kurve gestippeld en eene in de nabijheid van B liggende kurve buiten den driehoek verlengd; deze buiten den driehoek liggende deelen hebben voor ons natuurlijk geene beteekenis. De richting der door het punt B gaande kookpuntskurve is door ΔW_x en ΔW_y bepaald; is toevalligerwijze $\frac{x_1}{x} = \frac{y_1}{y}$, dus ook $\Delta W_x = \Delta W_y$, dan loopt deze kurve evenwijdig aan AC.

Wij nemen thans een druk iets hooger dan P_B, dus dP positief; het tweede lid van (10) is dus negatief. Hieruit volgt dat de kurve

een positief stuk η van de Y-as (BC) en een positief stuk ξ van de X-as (BA) afsnijdt; de kurve ligt dus ten deele binnen den driehoek, zooals in fig. 4—6 de ten deele getrokken en ten deele gestippelde kurve in de nabijheid van B. In overeenstemming met het sub c behandelde (fig. 4—6) vinden we dus dat de kookpuntskurve bij P-verhooging van het punt B uit den driehoek binnenschuift.

Op dezelfde wijze blijkt uit (10) dat bij een druk, iets lager dan P_B, dus voor dP negatief, de kurve een negatief stuk η van de Y-as en eveneens een negatief stuk ξ van de X-as afsnijdt. De kookpuntskurve ligt dus geheel buiten den driehoek. Let men alleen op de stabiele, dus op de binnen den driehoek gelegen stukken der kurven, dan kan men dus zeggen: bij P-verlaging verdwijnt de kookpuntskurve in B; bij P-verhooging ontstaat zij in B en schuift van dit punt uit den driehoek binnen.

De richting der kookpuntskurve in de nabijheid van B wordt volgens (10) door ΔW_x en ΔW_y bepaald. Stelt men $\frac{y_1}{y} > \frac{x_1}{x}$ dan volgt in volstrekte waarde $\Delta W_y > \Delta W_x$. Noemt men het stuk, dat de kurve van de X-as (BA) afsnijdt, ξ_0 en het stuk dat zij van de Y-as (BC) afsnijdt, η_0, dan volgt uit (10) $\xi_0 > \eta_0$.

Nu is $\frac{y_1}{y}$ de verhouding van de hoeveelheid C in den damp en in de vloeistof, als men aan het unaire stelsel: vast B + vloeistof B + damp B een weinig C toevoegt; wij zullen deze verhouding de limietverhouding van C in het evenwicht vast B + vloeistof B + damp B noemen. Hetzelfde geldt voor $\frac{x_1}{x}$ bij toevoeging van A.

Men kan het vorige nu zoo uitdrukken: is in het evenwicht vast B + vloeistof B + gas B de limietverhouding van C grooter dan die van A, dan snijdt de kookpuntskurve van de zijde BC een kleiner stuk af dan van de zijde BA.

Bovenstaande regel geldt alleen als ΔW_x en ΔW_y beide negatief zijn, dus als de P,T-kurve van elk der beide binaire stelsels $B + L + G$ van B uit naar hoogere drukken gaat.

In fig. 4—6 is in B aangenomen $\frac{y_1}{y} > \frac{x_1}{x}$; in overeenstemming hiermede snijdt de in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve van BC een kleiner stuk af dan van BA.

Neemt men ΔW_x en ΔW_y positief, dan hebben wij het geval sub a. Uit (10) en (11) volgt nu dat de kookpuntskurven in de nabijheid van B eene zelfde ligging hebben als in het geval sub c;

bij P-verandering bewegen zij zich echter in tegengestelde richting. Bij P-verlaging schuiven zij nl. van B uit den driehoek binnen en bij P-verhooging verdwijnen zij in B.

Neemt men ook hier $\frac{y_1}{y} > \frac{x_1}{x}$ dan volgt $\Delta W_y < \Delta W_x$; men vindt nu: is in het evenwicht vast B + vloeistof B + gas B de limietverhouding van C grooter dan die van A, dan snijdt de kookpuntskurve van de zijde BC een grooter stuk af dan van de zijde BA.

Tenslotte kunnen ΔW_x en ΔW_y tegengesteld teeken hebben, zoodat het geval sub b optreedt. Om met fig. 3 in overeenstemming te blijven nemen wij $\Delta W_x > 0$ en $\Delta W_y < 0$. Uit (11) volgt nu dat ξ en η hetzelfde teeken hebben, zoodat de door B gaande kookpuntslijn binnen den driehoek moet liggen. Men ziet dat dit met fig. 3 in overeenstemming is.

Verhoogt men den druk een weinig, zoodat dP positief is, dan volgt uit (10) dat de kookpuntskurve een positief stuk η van de Y-as (BC) en een negatief stuk ξ van de X-as (BA) afsnijdt. Verlaagt men den druk, zoodat dP negatief is, dan vindt men dat de kurve een negatief stuk η van de X-as (BA) afsnijdt. Denkt men zich in fig. 3 ook nog eenige kookpuntskurven in de nabijheid der door het punt B gaande geteekend en deze, evenals de zijden AB en CB buiten den driehoek verlengd, dan ziet men dat dit alles met de vorige uitkomsten in overeenstemming is. Let men alleen op de binnen den driehoek liggende deelen der kurven, dan volgt: het eindpunt der door het punt B gaande kookpuntskurve schuift bij P-verlaging van B uit op de zijde BA en bij P-verhooging van B uit op de zijde BC.

Wij zullen thans nog onderzoeken hoe de temperatuur langs eene kookpuntskurve in de nabijheid van het punt B verandert. Wij kiezen daartoe eene kookpuntskurve van een bepaalden druk $P_B + dP$, zoodat wij in (9) aan dp eene bepaalde constante waarde moeten toekennen. Wij vinden dan:

$$\Delta W_y \,.\, dT = RT^2 \left(\frac{y_1}{y} - \frac{x_1}{x}\right)\xi + T \,.\, \Delta V_y \,.\, dP \,. \quad . \quad (12)$$

$$\Delta W_x \,.\, dT = RT^2 \left(\frac{x_1}{x} - \frac{y_1}{y}\right)\eta + T \,.\, \Delta V_x \,.\, dP \,. \quad . \quad (13)$$

Daar in (9) de temperatuur gelijk $T_B + dT$ gesteld is, is dT dus van uit het punt B gerekend. Wil men uitgaan van het eindpunt der kookpuntskurve op de Y-as (BC), dan stellen wij $dT = dT'_y + dT_y$; hierin is dT'_y de T-verandering, noodig om van het punt B in het eindpunt der kookpuntskurve op de Y-as te komen en dT_y

de temperatuursverandering van uit dit eindpunt langs de kurve. Wij hebben nu: $\Delta W_y \,.\, dT''_y = T \,.\, \Delta V_y \,.\, dP$. Substitueert men $dT = dT''_y + dT_y$ in (12), dan krijgt men:

$$\Delta W_y \,.\, dT_y = RT^2 \left(\frac{y_1}{y} - \frac{x_1}{x} \right) \xi \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Stelt men de temperatuurverandering langs de kookpuntskurve van uit haar eindpunt op de X-as (BA) door dT_x voor, dan vindt men uit (13):

$$\Delta W_x \,.\, dT_x = RT^2 \left(\frac{x_1}{x} - \frac{y_1}{y} \right) \eta \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Beschouwen wij eerst fig. 3; in de nabijheid van het punt B dezer figuur is $\Delta W_y < 0$ en $\Delta W_x > 0$, dus $\frac{y_1}{y} > \frac{x_1}{x}$. Uit (14) en (15) volgt nu dat dT_y en dT_x beide negatief zijn. Dit beteekent dat op een in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve de temperatuur van uit het in de nabijheid van B liggende eindpunt afneemt. Dit is met fig. 3 in overeenstemming.

In fig. 4—6 zullen wij, om met de richting der in de nabijheid van B liggende kookpuntskurven in overeenstemming te blijven, $\frac{y_1}{y} > \frac{x_1}{x}$ aannemen. Daar ΔW_y en ΔW_x beide negatief zijn, volgt uit (14) en (15) $dT_y < 0$ en $dT_x > 0$. Op eene in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve neemt de druk dus van uit het eindpunt op BA toe ($dT_x > 0$) en van uit het eindpunt op BC af ($dT_y < 0$). In verband met de lengte der stukken, door de kurven van de zijden BA en BC afgesneden, kan men dit ook zoo uitdrukken: langs eene in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve neemt de temperatuur toe in die richting, waarin deze kurve dichter bij B komt (fig. 4—6).

In het geval sub a zijn ΔW_x en ΔW_y beide positief; voor de verandering van de temperatuur langs eene in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve vindt men nu denzelfden regel als boven.

Wij kunnen enkele der vorige uitkomsten op de volgende wijze samenvatten. Wij nemen daartoe aan dat in het evenwicht vast B + vloeistof B + gas B de limietverhouding van C grooter is dan die van A.

a) De beide binaire P,T-kurven gaan van het punt B uit naar lagere drukken; er treedt dus geen maximumdrukpunt op [$\Delta W_x > 0$ en $\Delta W_y > 0$; geval sub a]. Een in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve snijdt van de zijde BC een grooter stuk af dan van de zijde BA. De kurve komt bij P-verlaging binnen den driehoek.

b) Een der beide binaire P, T-kurven gaat van B uit naar lagere en een naar hoogere drukken; er treedt dus één maximummdrukpunt op [$\Delta\ W_x > 0$ en $\Delta\ W_y < 0$; geval sub *b*. fig. 3]. De kookpuntskurve snijdt bij drukken, iets hooger dan P_B, een stuk van BC af, bij drukken, iets lager dan P_B, een stuk van BA. De kurve blijft dus, zoowel bij P-verhooging als verlaging binnen den driehoek.

c) De beide binaire P, T-kurven gaan van het punt B uit naar hoogere drukken; er treden dus twee maximummdrukpunten op [$\Delta\ W_x < 0$, $\Delta\ W_y < 0$; geval sub *c*; fig. 4—6]. Een in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve snijdt van de zijde BC een kleiner stuk af dan van de zijde BA. De kurve komt bij P-verhooging binnen den driehoek.

In ieder der sub *a*, *b c* genoemde gevallen neemt langs eene in de nabijheid van B liggende kookpuntskurve de temperatuur toe in die richting, waarin deze kurve dichter bij B komt (fig. 3—6).

(*Wordt vervolgd*).

Scheikunde. — De Heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan van den Heer W. P. A. Jonker: „*Verband tusschen de adsorptie-isotherm, en de wetten van* Proust *en* Henry."

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

1. De adsorptie-isotherm is van groot belang voor de studie der kolloiden. Van verschillende zijden zijn pogingen gedaan een verband te zoeken tusschen deze wet en andere wetten uit de fysische chemie. Uitgaande van de fasenregel en de wet van de massawerking, die beide uit de twee hoofdwetten der thermodynamica kunnen afgeleid worden, heb ik in het onderstaande getracht het verband op te sporen tusschen de adsorptie-isotherm, de verdeelingswet en de wet van de constante verhoudingen.

De vraag of de fasenregel op disperse systemen zonder meer mag toegepast worden, blijft hier buiten bespreking.

2. Denken we ons drie stoffen A, B en C. A en C vormen twee niet-mengbare fasen. C kunnen we het oplosmiddel (dispersiemiddel) noemen. B is oplosbaar in C en kan met A een „verbinding" geven. (Wat dit voor een verbinding is, wordt in 't midden gelaten; het kan een chemische verbinding zijn of een adsorptie verbinding of een gewone oplossing).

Heeft zich het evenwicht ingesteld, dan hebben we $F = n + 2 - r$;

voor $n = 3$, $r = 2$ en p en T constant is dan $F = 1$, dus is het stelsel monovariant (p-T) Welke variabelen kunnen hier optreden?

A en C vormen 2 fasen, waartusschen B zich kan verdeelen. We hebben dus te maken met de concentraties van B in de beide fasen. Noemen we de concentratie van B in het dispersiemiddel : c en in de fase A : $\frac{x}{m}$ (in overeenstemming met de door FREUNDLICH in zijn Kapillärchemie gebruikte) dan moet in het monovariante (p-T)-systeem $\frac{x}{m} = f(c)$ zijn.

3. Alleen voor het geval dat B in A een „verbinding" geeft, die in een aparte fase optreedt, wordt het stelsel nonvariant (p-T), dan is dus:

$$\frac{x}{m} = a \text{ (konstant)}$$

zoodat dan de „verbinding" onafhankelijk is van de concentratie. We spreken dan van een echte chemische verbinding die voldoet aan de „wet van PROUST". Dit is in overeenstemming met het denkbeeld van WALD, die reeds jaren lang tracht aan te toonen dat de konstante samenstelling, die wij aan onze chemische verbindingen toekennen, veroorzaakt wordt door de wijze waarop wij deze verbindingen doen ontstaan. Er wordt dan n.m. altijd gebruik gemaakt van het optreden van nieuwe fasen (distilleeren, kristalliseeren, sublimeeren).

4. In 't algemeen zal evenwel $\frac{x}{m}$ een functie zijn van c.

Welke functie dit is, kan met behulp van de wet van de massawerking bepaald worden.

We passen deze dan toe op de „verbinding" die B met A kan aangaan, en noemen het aantal grammoleculen van A, B en de „verbinding" resp. m, p en q.

Laat de formule van de „verbinding" $A_{\frac{m}{q}}\, B_{\frac{p}{q}}$ zijn, dan is, als

$$mA + pB \rightleftarrows q\, A_{\frac{m}{q}}\, B_{\frac{p}{q}}$$

volgens de wet van de massawerking

$$\frac{C_A^m\, C_B^p}{C_{AB}^q} = k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin treden alleen de concentraties waarin B voorkomt als veranderlijken op.

Noemen we weer $C_{AB} : \frac{x}{m}$ en $C_B : c$, dan gaat dus (1) over in

$$\frac{cl'}{\left(\frac{x}{m}\right)^q} = k' \text{ of } \frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{p}{q}},$$

waarin α konstant is. Stellen we verder $\frac{p}{q} = \frac{1}{n}$ dan ontstaat de bekende adsorptie-isotherm:

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{n}}.$$

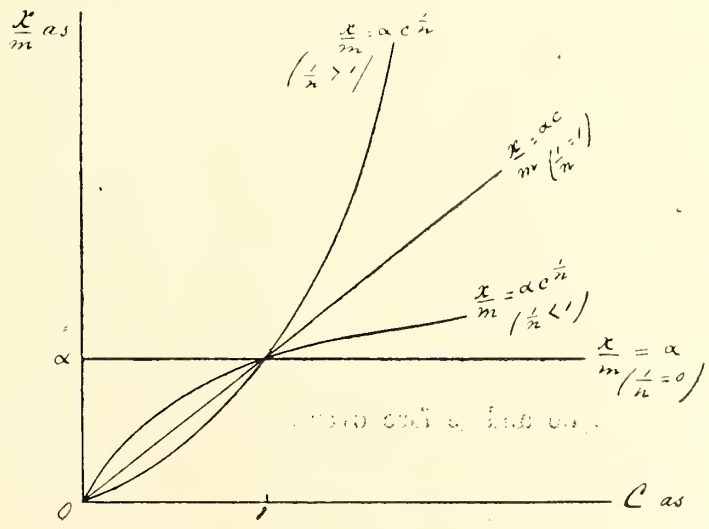
5. Deze isotherm is in 't algemeen een parabolische kromme, die door den oorsprong en door het punt $(1.\alpha)$ gaat. Uit de waarde van

$$\frac{d^2\left(\frac{x}{m}\right)}{dc^2} = \alpha \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{1}{n} - 1\right) c^{\frac{1}{n} - 2}$$

zien we dat de isotherm de bolle zijde naar de c as zal keeren wanneer $\frac{1}{n} - 1 > 0$ en de holle zijde voor $\frac{1}{n} - 1 < 0$.

Het overgangsgeval ligt bij $\frac{1}{n} - 1 = 0$.

In onderstaande figuur is het beloop der kromme geteekend voor verschillend waarden van $\frac{1}{n}$.



6. Voor $\frac{1}{n} = 0$ gaat de isotherm over in $\frac{x}{m} = a$, dus in een rechte lijn evenwijdig aan de C-as. De verbinding is dus onafhankelijk van de concentratie, is dus een „echte chemische verbinding", die de wet van PROUST volgt (zie 3).

7. Is $\frac{1}{n} = 1$ dan wordt $\frac{x}{m} = ac$ een rechte lijn door den oorsprong, die de lijn $\frac{x}{m} = a$ snijdt in het punt $(1.\ a)$.

De hoeveelheid van de stof B, die in de fase A overgaat is dan evenredig met de hoeveelheid van de stof B in het oplosmiddel C, m. a. w. er wordt voldaan aan de „verdeelingswet" (wet van HENRY toegepast op 2 vloeibare fasen).

In dit geval moet in $\frac{x}{m} = ac^{\frac{p}{q}}$ (zie 4) $p = q$ zijn, zoodat de evenwichtsvergelijking nu overgaat in:

$$m\,A + q\,B \rightleftarrows q\,A_{\frac{m}{q}}\,B$$

d.w.z. de stof B heeft in het oplosmiddel C en in de fase A hetzelfde aantal atomen. Dit wordt bij de verdeelingswet ook verondersteld.

Enkele onderzoekers zijn gewoon in geval de fase A amorf vast is, te spreken van een „vaste oplossing". Deze benaming kan verwarring geven met mengkristallen, zoodat het m. i. beter ware te blijven spreken van „oplossing" als men „pseudo vast" niet wenscht in te voeren.

8. Wordt $\frac{1}{n} > 1$ dan ligt de bolle zijde van de kromme naar de C-as gekeerd. Men krijgt zulk een lijn wanneer men b.v. teekent de verdeeling van azijnzuur in water en toluol. Men spreekt in zoo'n geval nooit van „adsorptie", maar schrijft die afwijking van de wet van HENRY toe aan „associatie".

Werkelijk blijkt ook uit de evenwichtsvergelijking

$$m\,A + p\,B \rightleftarrows q\,A_{\frac{m}{q}}\,B_{\frac{p}{q}}$$

dat de stof B in de andere fase overgaat als $B_{\frac{p}{q}}$ en daar $\frac{p}{q} > 1$ is is dus het aantal atomen toegenomen.

9. Is $\frac{1}{n} < 1$ dan krijgt men die gevallen, welke men gewoon is „adsorptie" te noemen. Analoog met 8 zou men hier de afwijking van de wet van HENRY aan „dissociatie" moeten toeschrijven. Experimenteel is hier niets van gevonden.

10. In het bovenstaande meen ik dus aangetoond te hebben dat de wet van HENRY (verdeelingswet) en de wet van PROUST bizondere gevallen zijn van de adsorptie-isotherm. Dit is volkomen in overeenstemming met de uitkomsten van de onderzoekingen, die REINDERS [1]) en GEORGIEVICS [2]) in den laatsten tijd hebben gepubliceerd.

Zwolle, Februari 1914.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan van den Heer W. REINDERS: „*De reciproke zoutparen* $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3$ *en de bereiding van conversiesalpeter*".

(Mede aangeboden door den heer S. HOOGEWERFF).

Zooals bekend is verstaat men onder twee reciproke zoutparen de beide paren zouten, die opgebouwd kunnen worden uit twee verschillende kationen en twee verschillende anionen en die door dubbele omwisseling in elkaar over kunnen gaan.

Het meest geciteerde voorbeeld hiervan is wel het stelsel

$$KCl + NaNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NaCl,$$

bekend door de technische toepassing, die men van deze omzetting maakt bij de bereiding van conversiesalpeter.

Niettegenstaande de belangrijkheid van dit stelsel voor de techniek ontbrak tot nu toe een systematisch onderzoek van de evenwichten, die hierbij optreden.

Reeds in 1909 werd daarom door mij met Mej. J. PH. VAN REES een dergelijk onderzoek begonnen, dat door vertrek van eerstgenoemde niet kon worden voortgezet en dat later in samenwerking met den heer R. DE LANGE is voltooid. De resultaten van deze onderzoekingen zullen hier in 't kort worden medegedeeld.

Intusschen verscheen in 1910 de publicatie van een onderzoek

[1]) Kolloïd. Zeitschr. **13** 96 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **84** 353 (1913).

dezer evenwichten bij 25° door KENJIRO UYEDA [1]), waarop door een mededeeling daaromtrent van E. JÄNECKE [2]) onze aandacht werd gevestigd. De door hem gevonden getallen komen zeer goed overeen met onze bepalingen bij 25°. Behalve bij 25° hebben wij het evenwicht ook onderzocht bij 5°, 50° en 100°.

De samenstelling der oplossingen zullen wij aangeven op de wijze zooals door E. JÄNECKE [3]) is voorgesteld, volgens het schema

$$xK,\quad (1-x)Na,\quad yNO_3,\quad (1-y)Cl,\quad mH_2O$$

waarin dus m het aantal grammolecnlen water is, waarin 1 grammolecule zout is opgelost.

De grafische voorstelling der verschillende oplossingen wordt dan een ruimtefiguur met als grondvlak een vierkant van de ribbe $= 1$, waarvan twee ribben samenvallen met de x en de y-as. De vier zouten vormen dan de hoekpunten van dit vierkant, mengsels van twee zouten met gelijknamig ion komen op de zijkanten van dit vierkant en mengsels, die alle vier ionen bevatten, worden voorgesteld door een punt binnen het vierkant. Richt men nu in het punt, dat de zoutverhouding in de oplossing aangeeft, een loodlijn op van de lengte m, dan is de samenstelling van deze oplossing door het eindpunt der loodlijn volkomen bepaald.

De evenwichten bij 25°.

De oplossingen, verzadigd met een of meer der vaste zouten, zijn aangegeven in tabel 1.

De horizontale projectie der ruimtefiguur is figuur 1. Behalve de lijnen, die het evenwicht met twee vaste zouten aangeven, zijn daarin ook geprojecteerd de *isohydoren*, de lijnen, die verzadigde oplossingen met gelijk watergehalte vereenigen.

In deze figuur wordt omgrensd door de lijnen

AEP_2P_1HA het gebied van oplossingen, in evenwicht met vast NaCl

$EBFP_2E$ „ „ „ „ „ „ „ vast KCl

FP_2P_1GCF „ „ „ „ „ „ „ vast KNO_3

DGP_1HD „ „ „ „ „ „ „ vast $NaNO_3$

De scheidingslijnen tusschen deze vlakken, EP_2, FP_2, GP_1, HP_1 en P_1P_2 geven de oplossingen aan die met twee vaste zouten in

---

[1]) Memoirs of the College of Science and Ingineering, Kyoto Imperial University 1909/1910 II, 245—251.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 1 (1911).

[3]) Zeitschr. f. anorg Chem. **51**, 132 (1908); **71**, 1 (1911).

TABEL I. Oplosbaarheid bij 25°.

N°.	Gr. zout op 100 gr. water.				Vast zout in evenwicht met de oplossing.	Opl.: xK, $(1-x)$ Na, $y$$NO_3$ $(1-y)$ Cl, m H_2O.		
	NaCl	KCl	$NaNO_3$	KNO_3		xK	$y$$NO_3$	$m$$H_2O$
A	36.04	—	—	—	NaCl	0	0	9.01
	34.13	5	—	—	„	0.103	0	8.53
	32.28	10	—	—	„	0.195	0	8.09
	30.27	15	—	—	„	0.280	0	7.72
E	29.62	16.45	—	—	NaCl + KCl	0.303	0	7.63
	20	21.68	—	—	KCl	0.459	0	8.77
	15	24.66	—	—	„	0.563	0	9.45
	12	26.78	—	—	„	0.636	0	9.84
B	0	35.98	—	—	„	1.00	0	11.51
	0	35.80	—	5	„	1.00	0.093	10.48
	—	35.54	—	10	„	1.00	0.172	9.64
	—	35.12	—	15	„	1.00	0.240	8.96
F	—	34.92	—	22.79	KCl + KNO_3	1.00	0.325	8.00
	—	15	—	28.93	KNO_3	1.00	0.599	11.39
	—	10	—	31.49	„	1.00	0.699	12.46
	—	5	—	34.89	„	1.00	0.838	13.44
C	—	0	—	38.85	„	1.00	1.00	14.65
	—	—	5	37.96	„	0.865	1.00	12.78
	—	—	10	37.49	„	0.759	1.00	11.37
	—	—	15	37.42	„	0.677	1.00	10.15
	—	—	20	37.54	„	0.612	1.00	9.15
	—	—	40	39.39	„	0.453	1.00	6.48
	—	—	60	41.87	„	0.370	1.00	4.95
G	—	—	100.90	46.15	KNO_3 + $NaNO_3$	0.278	1.00	3.38
	—	—	97.95	30	$NaNO_3$	0.205	1.00	3.83
	—	—	96.06	20	„	0.149	1.00	4.18
	—	—	94.47	10	„	0.082	1.00	4.62
	—	—	93.39	5	„	0.042	1.00	4.83
D	—	—	91.86	0	„	0	1.00	5.14
	5	—	84.67	—	„	0	0.921	5.13
	10	—	77.46	—	„	0	0.842	5.13
	15	—	70.69	—	„	0	0.764	5.10
H	23.62	—	58.01	—	$NaNO_3$ + NaCl	0	0.624	5.08
	32.87	—	15	—	NaCl	0	0.239	7.51
	33.90	—	10	—	„	0	0.169	7.96
	35.07	—	5	—	„	0	0.089	8.43
A	36.04	—	—	—	„	0	0	9.01
	24.82	22.2	15.4	—	NaCl + KCl	0.33	0.20	6.15
	21.36	20.00	—	32.9	KCl + KNO_3	0.62	0.34	5.79
	24.5	—	61.3	17.2	KNO_3 + $NaNO_3$	0.13	0.68	4.24
	7.0	—	82.1	43.15	$NaNO_3$ + NaCl	0.27	0.88	3.51
P_1	23.8	—	64.0	41.2	NaCl + $NaNO_3$ + KNO_3	0.26	0.74	3.54
P_2	41.5	—	—	40.3	NaCl + KCl + KNO_3	0.36	0.36	5.01

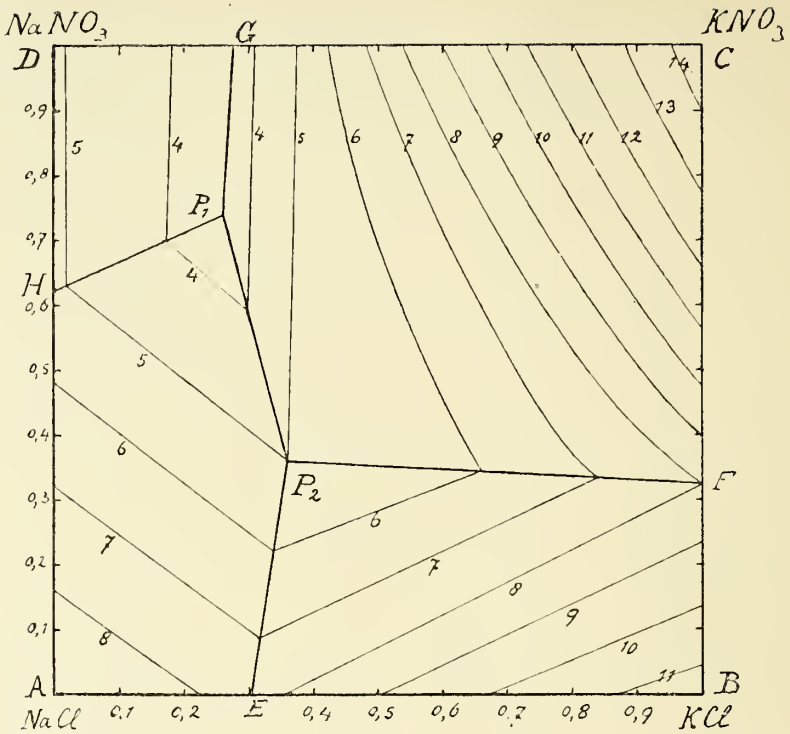


Fig. 1.

evenwicht zijn en de punten P_1 en P_2 de oplossingen, die met 3 vaste zouten verzadigd zijn.

Wij zien, dat er geen oplossingen bestaan, die tegelijk met KCl en met $NaNO_3$ verzadigd zijn. Dit zoutpaar is dus het *instabiele* zoutpaar. Voegt men bij een vast mengsel dezer zouten wat water, dan zal er een omzetting optreden, waarbij één van deze zouten verdwijnt en vast KNO_3, vast NaCl of deze beide vaste phasen zich vormen.

NaCl en KNO_3 zijn het *stabiele* zoutpaar en de lijn P_1P_2 geeft de oplossingen aan, die met deze beide zouten verzadigd zijn.

Het punt P_1, dat de oplossing voorstelt, die met de 3 vaste zouten NaCl. $NaNO_3$ en KNO_3 verzadigd is, ligt geheel binnen den driehoek, wiens hoekpunten de samenstelling van deze zouten aangeven. De oplossing is dus „congruent verzadigd". P_2 ligt juist op de diagonaal NaCl—KNO_3. Ook deze oplossing is dus nog juist congruent verzadigd

De evenwichten bij 5°, 50° *en* 100°.

Het resultaat van de bepalingen bij deze temperaturen is samengevat in de tabellen 2, 3 en 4. Grafisch voorgesteld zijn deze evenwichten in figuur 2.

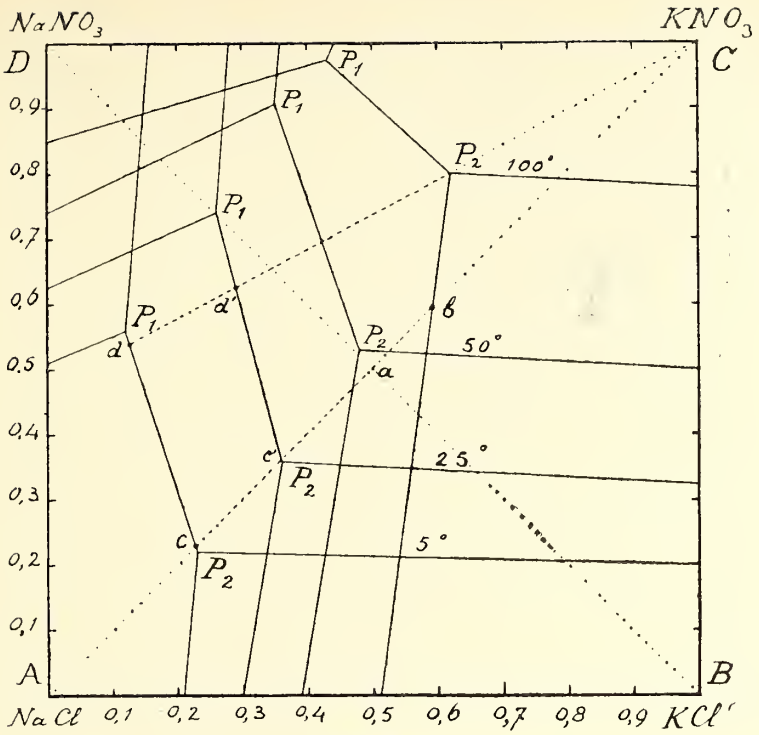


Fig. 2.

TABEL 2. Oplosbaarheid bij 5° C.

N°.	Gr. zout op 100 gr. water.				Vast zout in evenwicht met de oplossing.	Opl.: xK, $(1-x)$ Na, $y$$NO_3$, $(1-y)$ Cl, $m$$H_2O$.		
	NaCl	KCl	$NaNO_3$	KNO_3		xK	$y$$NO_3$	$m$$H_2O$
A	35.74	—	—	—	NaCl	0	0	9.09
E	31.50	10.40	—	—	NaCl + KCl	0.207	0	8.19
	13.93	20.01	—	—	KCl	0.53	0	10.96
B	—	29.76	—	—	KCl	1.00	0	13.91
F	—	29.87	—	10.14	KCl + KNO_8	1.00	0.20	11.07
	—	16.32	—	11.40	KNO_3	1.00	0.34	16.74
C	—	—	—	16.83	KNO_3	1.00	1.00	33.34
	—	—	22.30	15.57	KNO_3	0.37	1.00	13.34
G	—	—	82.10	18.1	KNO_3 + $NaNO_3$	0.155	1.00	4.80
D	—	—	76.3	—	$NaNO_3$	0	1.00	6.19
	19.42	—	50.1	—	$NaNO_3$	0	0.64	6.03
H	27.6	—	41.7	—	$NaNO_3$ + NaCl	0	0.51	5.77
	35.1	5.16	—	10.1	NaCl + KCl	0.22	0.13	7.21
	19.5	13.65	—	13.88	KCl + KNO_3	0.49	0.21	8.49
	22.0	—	56.0	14.26	KNO_3 + $NaNO_3$	0.12	0.68	4.72
	27.5	—	42.5	3.03	$NaNO_3$ + NaCl	0.03	0.53	5.55
P_1	29.1	—	44.3	14.0	NaCl, $NaNO_3$, KNO_3	0.12	0.57	4.80
P_2	38.5	0.64	—	20.7	NaCl, KCl, KNO_3	0.23	0.22	6.50

TABEL 3. Oplosbaarheid bij 50° C.

N°.	Gr. zout op 100 gr. water.				Vast zout in evenwicht met de oplossing.	Opl.: xK, (1—x) Na, $y$$NO_3$, (1—$y$) Cl, $m$$H_2O$.		
	NaCl	KCl	$NaNO_3$	KNO_3		xK	$y$$NO_3$	$m$$H_2O$
A	36.72	—	—	—	NaCl	0	0	8.85
E	28.35	23.09	—	—	NaCl + KCl	0.39	0	6.99
	15.96	29.24	—	—	KCl	0.59	0	8.35
B	—	42.80	—	—	„	1.00	0	9.67
	—	41.39	—	24.05	„	1.00	0.30	7.00
F	—	38.75	—	52.54	KCl + KNO_3	1.00	0.50	5.34
C	—	—	—	85.10	KNO_3	1.00	1.00	6.60
	—	—	57.89	87.53	„	0.56	1.00	3.59
G	—	—	134.9	90.2	KNO_3 + $NaNO_3$	0.36	1.00	2.24
D	—	—	114.1	—	$NaNO_3$	0	1.00	4.14
H	20.5	—	84.8	—	$NaNO_3$ + NaCl	0	0.74	4.12
	28.4	—	43.9	—	NaCl	0	0.51	5.61
	34.0	13.4	—	24.3	NaCl + KCl	0.42	0.24	5.55
	12.7	25.4	—	58.6	KCl + KNO_3	0.81	0.51	4.88
	19.2	—	104.1	27.7	NaCl + $NaNO_3$	0.15	0.82	3.04
P_1	12.2	—	110.7	82.2	NaCl, $NaNO_3$, KNO_3	0.35	0.91	2.39
P_2	59.9	—	6.1	70.9	NaCl, KCl. KNO_3	0.48	0.53	3.80

TABEL 4. Oplosbaarheid bij 100°.

N°.	Gr. zout op 100 gr. water.				Vast zout in evenwicht met de oplossing.	Opl.: xK, (1—x) Na, $y$$NO_3$, (1—$y$) Cl, $m$$H_2O$.		
	NaCl	KCl	$NaNO_3$	KNO_3		xK	$y$$NO_3$	$m$$H_2O$
A	39.2	—	—	—	NaCl	0	0	8.29
E	27.3	36.2	—	—	NaCl + KCl	0.51	0	5.83
B	—	56.0	—	—	KCl	1.00	0	7.38
F	—	41.6	—	199.0	KCl + KNO_3	1.00	0.78	2.20
C	—	—	—	246	KNO_3	1.00	1.00	2.28
G	—	—	233.6	218.0	KNO_3 + $NaNO_3$	0.44	1.00	1.13
D	—	—	176	—	$NaNO_3$	0	1.00	2.68
H	19.2	—	158.0	—	$NaNO_3$ + NaCl	0	0.85	2.54
P_1	6.5	—	207.5	194.6	NaCl, $NaNO_3$, KNO_3	0.43	0.975	1.24
P_2	35.9	—	47.0	192.2	NaCl, KCl, KNO_3	0.62	0.80	1.81

Het algemeen karakter der evenwichtslijnen wordt door de temperatuursverandering niet beïnvloed. Het blijkt echter, dat bij temperatuursverhooging het gebied van NaCl veel grooter wordt, dat van KNO_3 en $NaNO_3$ veel kleiner. P_1 en P_2 verschuiven daardoor zeer sterk naar boven.

P_1 blijft steeds congruent verzadigd. P_2 is dit ook bij 5°; bij 50° en 100° ligt het echter buiten den driehoek NaCl, KCl, KNO_3 en is de oplossing niet meer congruent verzadigd. De oplossing vormt zich onder afscheiding van vast KCl als NaCl en KNO_3 met water samengebracht worden.

Het blijkt voorts, dat bij alle temperaturen de oplosbaarheid van $NaNO_3$ (per 100 gram water) niet verlaagd wordt door toevoeging van KNO_3, zooals men van een zout met gelijknamig ion, op grond van de theorie der electrolytische dissociatie zou verwachten, maar verhoogd. Bij hooge temperatuur is dit gedrag begrijpelijk, als wij bedenken dat het eutecticum van de smeltlijn KNO_3—$NaNO_3$ reeds bij 218° ligt. Dan is de oplosbaarheid van het eutectisch mengsel (49 mol.proc. $NaNO_3$ tegen 51 mol.proc. KNO_3) ∞ groot, terwijl de oplosbaarheid van $NaNO_3$ en KNO_3 nog eindige waarden zullen hebben. Daar het eutecticum het einde vormt van de lijn, die de verandering van het punt G met de temperatuur aangeeft, zal dus ook bij temperaturen iets beneden het eutecticum de oplossing G minder water bevatten, dan de bij deze temperatuur verzadigde oplossingen van zuiver $NaNO_3$ of KNO_3.

De opvatting van Uyeda, dat de verhooging van oplosbaarheid van $NaNO_3$ door KNO_3 zou wijzen op de vorming van een dubbelzout in oplossing, is dus niet gemotiveerd.

Toepassing op het conversieproces.

Gaan wij thans na, hoe uit de verkregen cijfers de meest geschikte werkwijze bij de bereiding van kalisalpeter kan worden afgeleid en berekenen wij daartoe het rendement van de omzetting bij de volgende werkwijzen.

I. KCl en $NaNO_3$ worden in aequimoleculaire hoeveelheden (bijv. van elk $\frac{1}{2}$ grammolecule) samengebracht, opgelost in water en de oplossing bij 100° isotherm verdampt. Als het watergehalte der oplossing gedaald is tot $m = 3{,}5$ (punt a in fig. 2) dan begint zich vast NaCl aftezetten. De samenstelling van de oplossing verandert nu in de richting ab. Bij b (snijpunt met de lijn EP_2) is de oplossing ook verzadigd met KCl. Verdere indamping zou dan tengevolge hebben, dat zich behalve NaCl ook KCl ging afzetten, waardoor de oplossing

in de richting bP_2 (100°) van samenstelling zou veranderen. Daar men enkel NaCl wil afzonderen, mag dus het watergehalte niet beneden dat van oplossing b dalen. De oplossing b heeft tot samenstelling

0,59 K , 0,41 Na , 0,59 NO_3 , 0,41 Cl , 2,83 H_2O .

De verandering van vloeistof a (0,5 $NaNO_3$, 0,5 KCl, 3,50 H_2O) tot vloeistof b en vast NaCl heeft dan plaats gehad volgens onderstaande vergelijking:

$$\left\{\begin{array}{l} 0{,}5\ \mathrm{Na}\ \ 0{,}5\ \mathrm{K} \\ 0{,}5\ \mathrm{Cl}\ 0{,}5\ \mathrm{NO_3} \\ 3{,}50\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right\} = 0{,}153\ \mathrm{NaCl} + 1{,}10\ \mathrm{H_2O} + \frac{50}{59}\left\{\begin{array}{l} 0{,}59\ \mathrm{KNO_3} \\ 0{,}41\ \mathrm{NaCl} \\ 2{,}83\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right\}$$

(a) (b)

Denken wij ons nu de oplossing b gescheiden van het vaste natriumchloride en afgekoeld tot 5°.

De oplossing b ligt in het diagram voor 5° in het gebied van KNO_3. Zij is sterk oververzadigd aan KNO_3 en zal dit laten uitkristalliseeren. Hare samenstelling verandert daarbij in de richting bac. De uiterste oplossing, die bereikt kan worden zonder dat zich ook nog vast NaCl afzet, is de oplossing c, die tot samenstelling heeft: 0,235 KNO_3, 0,765 NaCl, 6,40 H_2O.

Wil men deze oplossing bereiken, dan zal echter, behalve onttrekking van KNO_3, in het algemeen ook onttrekking of toevoeging van water noodzakelijk zijn. De algemeene vergelijking wordt dus:

$$\left\{\begin{array}{l} 0{,}59\ \mathrm{KNO_3} \\ 0{,}41\ \mathrm{NaCl} \\ 2{,}83\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right\} = x\ \mathrm{H_2O} + y\ \mathrm{KNO_3} + z\left\{\begin{array}{l} 0{,}235\ \mathrm{KNO_3} \\ 0{,}765\ \mathrm{NaCl} \\ 6{,}40\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right\} .$$

Berekenen wij hieruit de waarden x, y en z, dan vinden wij

$$x = -0{,}600 \qquad y = 0{,}464 \qquad z = 0{,}536.$$

x is negatief, d.w.z. er moet aan de vloeistof b water toegevoegd worden om te voorkomen, dat het punt c wordt overschreden. Doet men dit niet, dan zal behalve KNO_3 ook NaCl uitkristalliseeren en de verkregen salpeter onzuiver zijn.

Uitgaande van 0,5 mol. $NaNO_3$ zijn hierbij $\frac{50}{59} \times 0{,}464 = 0{,}394$ mol. KNO_3 verkregen. Het rendement is 78,8%.

Bij een continu bedrijf zal men de verkregen vloeistof-c weer door toevoegen van nieuw $NaNO_3$ en KCl in de oplossing b overvoeren, waarbij dan afscheiding van NaCl plaats heeft.

De omzettingen van b tot c bij 5° en van c tot b bij 100° hebben nu plaats volgens onderstaande vergelijkingen:

$$\left\{\begin{array}{l} 0{,}59\ \mathrm{KNO_3} \\ 0{,}41\ \mathrm{NaCl} \\ 2{,}83\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right\} + 0{,}600\ \mathrm{H_2O} = 0{,}464\ \mathrm{KNO_3} + 0{,}536\left\{\begin{array}{l} 0{,}235\ \mathrm{KNO_3} \\ 0{,}765\ \mathrm{NaCl} \\ 6{,}40\ \mathrm{H_2O} \end{array}\right\}$$

en

$$0{,}536\left\{\begin{matrix}0{,}235\ KNO_3\\0{,}765\ NaCl\\6{,}40\ H_2O\end{matrix}\right\}+0{,}464\ KCl+0{,}464\ NaNO_3=\left\{\begin{matrix}0{,}59\ KNO_3\\0{,}41\ NaCl\\2{,}83\ H_2O\end{matrix}\right\}+$$
$$+\ 0{,}464\ NaCl+0{,}600\ H_2O.$$

Wij zijn daardoor teruggekeerd tot den aanvangstoestand, d. i. 1 grammolecule oplossing b van 100°, zijnde 134,5 gram, en hebben bij den kringloop 0,464 grammoleculen $NaNO_3$ omgezet of per 100 gram oplossing **0,345** grammoleculen. Bij het afkoelen moest op deze hoeveelheid vloeistof 0,6 moleculen = 10,8 gram water worden toegevoegd, die bij het brengen op 100° weer verdampt moesten worden.

II. Wanneer men weer uitgaat van een oplossing, waarin aequivalente hoeveelheden $NaNO_3$ en KCl zijn opgelost, het indampen weer bij 100°, het uitkristalliseeren van KNO_3 echter bij 25° laat geschieden, dan wordt de eindoplossing c' (toevallig samenvallend met P_2 voor 25°) 0,64 NaCl, 0,36 KNO_3, 5,01 H_2O.

De reactie, die bij het afkoelen van de vloeistof b plaats heeft is dan:

$$\frac{50}{59}\left\{\begin{matrix}0{,}59\ KNO_3\\0{,}41\ NaCl\\2{,}83\ H_2O\end{matrix}\right\}+0{,}321\ H_2O=0{,}305\ KNO_3+0{,}504\left\{\begin{matrix}0{,}64\ NaCl\\0{,}36\ KNO_3\\5{,}01\ H_2O\end{matrix}\right\}.$$

Het rendement is thans $100\times\frac{0{,}305}{0{,}500}=61\ \%$.

Voor continu bedrijf zijn de omzettingen bij 25° en 100° uitgedrukt door de vergelijkingen:

$$\underset{(b)}{\left\{\begin{matrix}0{,}59\ KNO_3\\0{,}41\ NaCl\\2{,}83\ H_2O\end{matrix}\right\}}+0{,}379\ H_2O=0{,}359\ KNO_3+0{,}641\underset{(c')}{\left\{\begin{matrix}0{,}36\ KNO_3\\0{,}64\ NaCl\\5{,}01\ H_2O\end{matrix}\right\}}$$

en

$$0{,}641\underset{(c')}{\left\{\begin{matrix}0{,}36\ KNO_3\\0{,}64\ NaCl\\5{,}01\ H_2O\end{matrix}\right\}}+0{,}359\ NaNO_3+0{,}359\ KCl=\underset{(b)}{\left\{\begin{matrix}0{,}59\ KNO_3\\0{,}41\ NaCl\\2{,}83\ H_2O\end{matrix}\right\}}+$$
$$+\ 0{,}359\ NaCl+0{,}379\ H_2O.$$

Per 1 grammol. oplossing b is nu dus slechts 0,359 grammolecule $NaNO_3$ omgezet in KNO_3 of per 100 gr. opl. **0.267** gr. mol.

III. Een oplossing, waarin KCl en $NaNO_2$ in aequivalente hoeveelheden samengebracht zijn, heeft het bezwaar, dat bij de isotherme indamping op 100° de verzadiging met KCl reeds bereikt wordt,

als zich nog maar betrekkelijk weinig NaCl heeft afgezet. Het punt *b* ligt dicht bij *a*.

Wanneer aan de oplossing een kleine overmaat $NaNO_3$ wordt toegevoegd, kan zich bij 100° veel meer NaCl afzetten. De meest gunstige verhouding is aanwezig bij een oplossing, die onder NaCl-afscheiding overgaat in de vloeistof P_2 (100°). Daar de samenstelling van P_2 is:

$$0{,}38\ Na,\quad 0{,}62\ K,\quad 0{,}20\ Cl,\quad 0{,}80\ NO_3,\quad 1{,}81\ H_2O$$

zal deze oplossing moeten bevatten 0,80 gr.mol. $NaNO_3$ en 0,62 gr.mol. KCl. Zij scheidt bij de isotherme indamping op 100° 0,42 moleculen vast NaCl af.

Wordt nu weer het vaste NaCl verwijderd en de vloeistof P_2 op 5° afgekoeld, dan zal er KNO_3 uitkristalliseeren. De samenstelling der oplossing verandert daardoor in de richting KNO_3--P_2—*d*.

Voegt men geen water toe, dan scheidt zich eerst zooveel KNO_3 af, dat de oplossing *d* wordt bereikt, daarna langs de lijn dP_1 (5°) ook NaCl, en in P_1 ten slotte ook nog $NaNO_3$. De omzetting heeft plaats volgens de vergelijking

$$\left.\begin{matrix}0{,}62\ K\\0{,}38\ Na\\0{,}80\ NO_3\\0{,}20\ Cl\\1{,}81\ H_2O\end{matrix}\right\}\ (P_2\ 100°) = 0{,}575\ KNO_3 + 0{,}038\ NaCl + 0{,}010\ NaNO_3 + 0{,}377 \left\{\begin{matrix}0{,}12\ K\\0{,}88\ Na\\0{,}57\ NO_3\\0{,}43\ Cl\\4{,}80\ H_2O\end{matrix}\right.\ (P_1\ 5°).$$

Voegt men echter water toe, dan kan de afscheiding van vast NaCl en $NaNO_3$ vermeden worden en als eindvloeistof de oplossing *d* verkregen worden, die tot samenstelling heeft 0,13 K, 0,87 Na, 0,54 NO_3, 0,46 Cl, 4,99 H_2O. Deze afscheiding heeft plaats volgens de vergelijking

$$\left.\begin{matrix}0{,}62\ K\\0{,}38\ Na\\0{,}80\ NO_3\\0{.}20\ Cl\\1{,}81\ H_2O\end{matrix}\right\}\ (P_2\ 100) + 0{,}365\ H_2O = 0{,}563\ KNO_3 + 0{,}437 \left\{\begin{matrix}0{,}13\ K\\0{,}87\ Na\\0{,}54\ NO_3\\0{,}46\ Cl\\4{,}99\ H_2O\end{matrix}\right.\ (d).$$

Daar de oplossing P_2 verkregen kan worden uit 0,80 mol. $NaNO_3$ en 0,62 gr. mol. KCl, is bij deze werkwijze het rendement van $NaNO_3$ $\frac{0{,}563}{0{,}800} \times 100 = \mathbf{70{,}4}\%$ en van KCl $\frac{0{,}863}{0{,}62} \times 100 = \mathbf{90{,}8}\%$.

Bij een continue werkwijze moet de eindoplossing *d* weer omgezet worden in de oplossing P_2 (100°), waarvoor toevoeging van nieuw $NaNO_3$ en KCl noodig is (in aequivalente verhouding). Bij de ver-

hitting op 100° gaan deze zouten in oplossing en scheidt NaCl zich af. De geheele omzetting geschiedt volgens de vergelijking

$$0.437 \begin{Bmatrix} 0{,}13\ K \\ 0{,}87\ Na \\ 0{,}84\ NO_3 \\ 0{,}46\ Cl \\ 4{,}99\ H_2O \end{Bmatrix} + 0{,}563\ KCl + 0{,}563\ NaNO_3 = \begin{Bmatrix} 0{,}62\ K \\ 0{,}38\ Na \\ 0{,}80\ NO_3 \\ 0{,}20\ Cl \\ 1{,}81\ H_2O \end{Bmatrix} +$$

$$(d) \qquad\qquad (P_2\ 100)$$

$$+ 0{,}380\ H_2O + 0{,}563\ NaCl.$$

Wij hebben thans weer de oorspronkelijke hoeveelheid vloeistof P_2 terug, nl. 1 grammolecule of 122,2 gram, terwijl zich bij den kringloop 0,563 grammoleculen $NaNO_3$ in KNO_3 hebben omgezet. Per 100 gram van de oplossing P_2 (100°) is dit **0,461** grammoleculen.

IV. Werkt men als laagste temperatuur niet bij 5°, maar bij 25°, dan wordt de eindoplossing

$$d' = 0{,}29\ K,\ 0{,}71\ Na,\ 0{,}627\ NO_3,\ 0{,}373\ Cl,\ 3{,}87\ H_2O.$$

De omzetting van P_2 (100°) tot d' heeft aldus plaats:

$$\begin{Bmatrix} 0{,}62\ K \\ 0{,}38\ Na \\ 0{,}80\ NO_3 \\ 0{,}20\ Cl \\ 1{,}81\ H_2O \end{Bmatrix} + 0{,}26\ H_2O = 0{,}465\ KNO_3 + 0{,}535 \begin{Bmatrix} 0{,}29\ K \\ 0{,}71\ Na \\ 0{,}627\ NO_3 \\ 0{,}373\ Cl \\ 3{,}87\ H_2O \end{Bmatrix}.$$

$$(P_2\ 100°) \qquad\qquad (d')$$

Omgekeerd zal de verkregen oplossing d' weer 0,465 grmol. KCl en $NaNO_3$ moeten opnemen en evenveel NaCl afscheiden om over te gaan in 1 grammolecule P_2 (100). Per grammolecule P_2 100° (122,2 gr.) worden bij deze werkwijze 0,465 grmol. salpeter omgezet, d. i. per 100 gram oplossing P_2 **0,380** grammoleculen.

Vergelijken wij het rendement van deze 4 werkwijzen met elkaar, dan blijkt, dat bij continue bedrijf, de omzetting per 100 gram oplossing van 100° bedraagt

bij	werkwijze	I	0,345 grammoleculen
,,	,,	II	0,267 ,,
,,	,,	III	0,461 ,,
,,	,,	IV	0,380 ,,

Werkwijze III en IV geven dus de grootste omzetting.

[1]) Handbuch der Chemischen Technologie. I, 307 (1905).

Dit is in overeenstemming met de practische ervaring bij de conversie. O. DAMMER [1]) vermeldt daaromtrent, dat men tegenwoordig niet meer KCl en $NaNO_3$ in precies aequivalente hoeveelheden samen brengt, maar een overmaat $NaNO_3$ gebruikt, om volledige ontleding van KCl te bewerken.

Verder zien wij, dat bij alle 4 werkwijzen, na het verhitten op 100° en het verwijderen van NaCl, toevoeging van water noodzakelijk is om gelijktijdige afscheiding van NaCl met het KNO_3 te voorkomen. Praktisch schijnt men dit niet te doen. De ruwe kalisalpeter zal daardoor NaCl-kristallen bevatten, die men door wasschen met koud water verwijdert.

Ten slotte betuig ik mijn welgemeenden dank aan Mej. J. PH. VAN REES en den Heer R. DE LANGE voor hunne krachtige hulp en de zorg waarmee zij de analyses hebben uitgevoerd.

Delft, Januari 1914.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een bijdrage aan van Dr. C. E. BENJAMINS te Utrecht: „*De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale harttonen.*

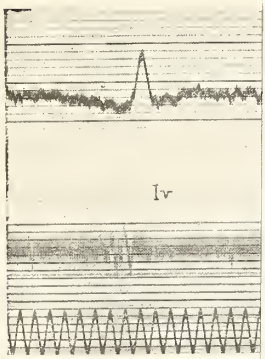
(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

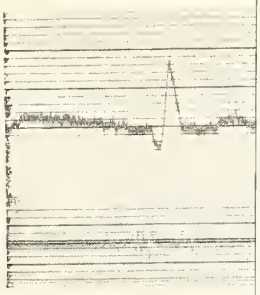
Bij het uitvoeren eener oesophagoscopie wordt men verrast door de bijzonder groote duidelijke pulsaties op een diepte van 32—35 cM. van de tandenrij af. Men ziet daar ter plaatse telkens een uitpuiling komen, die eenige samengestelde heen en weer gaande bewegingen uitvoert en daarna zeer snel bijna geheel verdwijnt om na korten tijd weer te voorschijn te treden, waarbij zich het schouwspel herhaalt. De anatomie leert, dat hier de linker voorkamer, slechts door het pericardium ervan gescheiden, tegen den oesophagus ligt en voor onderzoek direct toegankelijk is. In navolging van RAUTENBERG [1]) en MINKOWSKI [2]) heb ik langs dezen weg cardiogrammen vervaardigd, waarvan een voorbeeld in fig. 5 gegeven is. De resultaten van dit onderzoek, dat in enkele punten afwijkt van de bekende, zullen elders gepubliceerd worden, te dezer plaatse zal ik beschrijven wat de bestudeering der harttonen langs dezen weg opleverde.

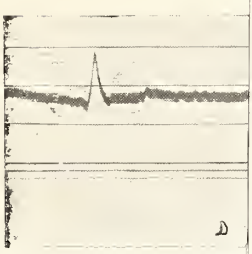
Een enkel woord over de gevolgde techniek. Een stevig grijs gummi slangetje van 1 mM. wanddikte, 5 mM. binnenwijdte en 75 cM. lengte, waarop men eene maatverdeeling van 20—40 cM. heeft aangebracht, wordt aan een uiteinde van een knopvormig aanzetstukje voorzien, waaroverheen een vinger condoom (bevrijd

[1]) RAUTENBERG. Die Registrierung der Vorhofpulsation von der Speiseröhre aus. Deutsches Arch. f. klin. Medicin 1907. Bd. 91. S. 251.

[2]) O. MINKOWSKI. Die Registrierung der Herzbewegungen am linken Vorhof. Berl. klin. Wochenschr. 1907. No. 21.


Iv




D

Dit is in overeenstemming met de practische ervaring bij de conversie. O. DAMMER [1]) vermeldt daaromtrent, dat men tegenwoordig niet meer KCl en $NaNO_3$ in precies aequivalente hoeveelheden samen brengt, maar een overmaat $NaNO_3$ gebruikt, om volledige ontleding van KCl te bewerken.

Verder zien wij, dat bij alle 4 werkwijzen, na het verhitten op 100° en het verwijderen van NaCl, toevoeging van water noodzakelijk is om gelijktijdige afscheiding van NaCl met het KNO_3 te voorkomen. Praktisch schijnt men dit niet te doen. De ruwe kalisalpeter zal daardoor NaCl-kristallen bevatten, die men door wasschen met koud water verwijdert.

Ten slotte betuig ik mijn welgemeenden dank aan Mej. J. PH. VAN REES en den Heer R. DE LANGE voor hunne krachtige hulp en de zorg waarmee zij de analyses hebben uitgevoerd.

Delft, Januari 1914.

Physiologie. — De Heer ZWAARDEMAKER biedt een bijdrage aan van Dr. C. E. BENJAMINS te Utrecht: *„De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale harttonen.*

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING).

Bij het uitvoeren eener oesophagoscopie wordt men verrast door de bijzonder groote duidelijke pulsaties op een diepte van 32—35 cM. van de tandenrij af. Men ziet daar ter plaatse telkens een uitpuiling komen, die eenige samengestelde heen en weer gaande bewegingen uitvoert en daarna zeer snel bijna geheel verdwijnt om na korten tijd weer te voorschijn te treden, waarbij zich het schouwspel herhaalt. De anatomie leert, dat hier de linker voorkamer, slechts door het pericardium ervan gescheiden, tegen den oesophagus ligt en voor onderzoek direct toegankelijk is. In navolging van RAUTENBERG [1]) en MINKOWSKI [2]) heb ik langs dezen weg cardiogrammen vervaardigd, waarvan een voorbeeld in fig. 5 gegeven is. De resultaten van dit onderzoek, dat in enkele punten afwijkt van de bekende, zullen elders gepubliceerd worden, te dezer plaatse zal ik beschrijven wat de bestudeering der harttonen langs dezen weg opleverde.

Een enkel woord over de gevolgde techniek. Een stevig grijs gummi slangetje van 1 mM. wanddikte, 5 mM. binnenwijdte en 75 cM. lengte, waarop men eene maatverdeeling van 20—40 cM. heeft aangebracht, wordt aan een uiteinde van een knopvormig aanzetstukje voorzien, waaroverheen een vinger condoom (bevrijd

[1]) RAUTENBERG. Die Registrierung der Vorhofpulsation von der Speiseröhre aus. Deutsches Arch. f. klin. Medicin 1907. Bd. 91. S. 251.

[2]) O. MINKOWSKI. Die Registrierung der Herzbewegungen am linken Vorhof. Berl. klin. Wochenschr. 1907. No. 21.

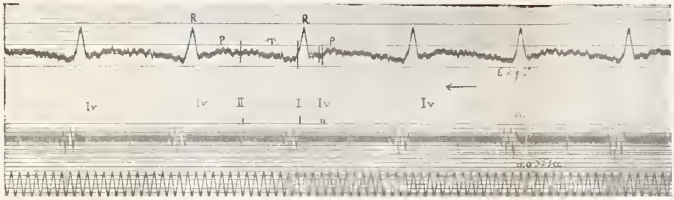


Fig. 2.

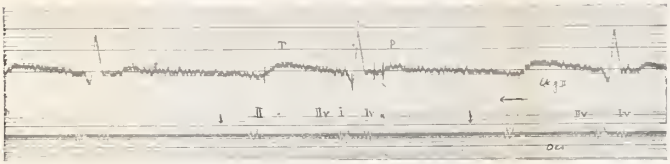


Fig. 3.

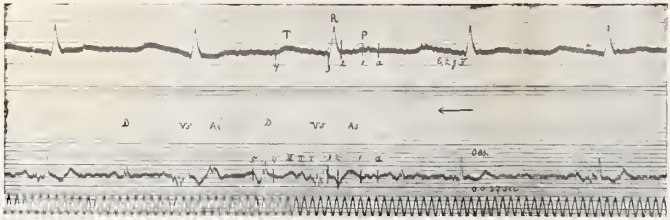


Fig. 4.

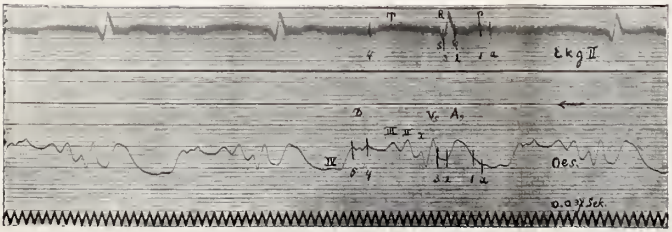
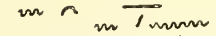


Fig. 5.

van het harde randelastiekje) op twee plaatsen zoodanig wordt vastgebonden, dat hij 3 à 4 cM. buiten de buis uitsteekt.

De proefpersoon, wiens pharynx van te voren al of niet met een weinig 5 % cocaine-oplossing, waaraan enkele druppels adrenaline toegevoegd zijn, besprenkeld is, slikt met gemak het dunne geoliede buisje in, waarbij hij wat geholpen wordt, als bij het invoeren van een maagsonde. Is het buisje op ± 35 cM. van de tandenrij ingebracht, dan wordt het door middel van een T-stukje met den binauralen stetoskoop verbonden en men is klaar. (Het T-stukje dient om onze trommelvliezen te beschermen, zoodra patiënt n.l. slikt of wurgbewegingen maakt.) Is de patiënt rustig, dan sluit men met den vinger het T-stukje, waarop men alle geluiden in de borstkas zeer sterk hoort. Opdat men de harttonen kan bestudeeren moet de proefpersoon even den adem inhouden.

Neemt men voor de eerste maal het oesophageale stetoscoop in de ooren dan hoort men een mengelmoes van geluiden. Het ruischt en blaast en knettert en pas na eenigen tijd weet men harttonen te onderscheiden. Nauwelijks echter houdt de patient den adem in of men hoort zeer schoon alleen de harttonen en dan bemerkt men, dat er *niet twee maar vier geruischen zijn.* Men vestige eerst de aandacht op de twee luidste en meer omschreven geluiden; zeer duidelijk hoort men dan een langen harden eersten en een korten zachten tweeden toon; het gewone beeld van de harttonen aan de punt. Weet men zich nu van deze tonen af te wenden en de aandacht op de twee veel zachtere geruischen te vestigen, die als van verre schijnen te komen, dan blijkt het eerste van deze twee *te beginnen vóór den eersten kamertoon en zeker te duren tot aan dien toon, waarmee het nog een korten tijd samen schijnt te klinken. Tusschen den eersten en tweeden kamertoon hoort men dan nog een kort, zacht tweede geruischje.*

Schuift men het buisje dieper in of hooger op dan verdwijnen de twee zachte geruischen, om telkens weer te verschijnen als men op de voorkamer beland is. Het lijdt wel geen twijfel dat wij hier te doen hebben met de zooveel betwiste voorkamertonen. Ten overvloede zij er hier nog aan herinnerd, dat ik bij de patiënten, die eene oesophagoskopie ondergingen, de juiste plaats van de voorkamer gemeten heb en deze steeds overeenkwam met die, waarop de voorkamertonen gehoord werden. Behalve deze vier kwam bij een onzer proefpersonen nog een 5e zacht geruisch voor, dat na den tweeden toon viel. Het beeld was aldus weer te geven : 

Het was van groot belang deze voorkamertonen te registreeren.

De hoofdmoeilijkheid is, dat er behalve de geluidstrillingen ook impulsen door de hartsbeweging ontstaan en wel bij den puntstoot door den schok tegen den borstwand, en bij den oesophagealen weg door de duwen, die het ballonnetje krijgt. Om nu deze niet bedoelde impulsen uit de curven weg te houden zijn verschillende methoden aangegeven. Einthoven [1]) en zijne leerlingen maakten daartoe aan de buis, die den stetoscoop met het gelnidopschrijvende apparaat verbindt, aan eene zijde een open verbinding met de buitenlucht, waardoor de stooten kunnen ontwijken. Gerhartz [2]) wijst er op dat dit middel wel een verzwakking geeft, zoowel van het geluid als van de onregelmatige impulsen, maar deze laatste niet met zekerheid weg houdt. Hij ziet in verschillende harttoon-figuren duidelijke sporen van den puntstoot. Toch geloof ik wel dat de methode voor de registratie der borstwandtonen door den borstwand heen afdoende is, gezien de bijzonder fraaie curven uit Einthoven's laboratorium, voor de registratie van den oesophagus uit echter niet. Het bleek al heel spoedig dat de sterke schoksgewijze samendrukkingen van het ballonnetje niet weggehouden werden. Beter voldoet bij oesophageale registratie het inlasschen van een dikke stijve membraan.

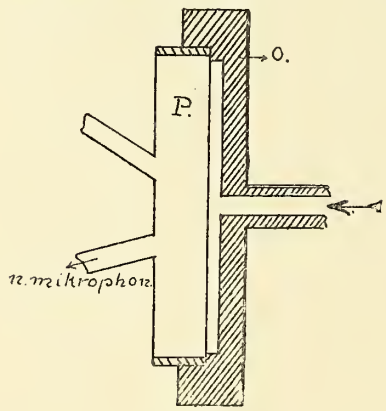


Fig. 1.

Nadat verschillende membranen van glas en mica geprobeerd waren en minder geschikt bevonden, doordat ze of het geluid te sterk verzwakten of impulsen mede deden registreeren, werd een gewone phonendoscoop tusschen geschakeld met stevige ebonieten voetplaat en wel uitgaande van de overweging, dat deze gebleken was geschikt te zijn voor het doorlaten van harttonen (fig. 1). De phonendoscoop P werd in een looden omhulsel (o) met aanvoerbuisje luchtdicht bevestigd en zoo geschikt gemaakt voor inschakeling tusschen slokdarm-buisje en mikrophoon. Liet men de 2de opening open dan gaf blazen in, en drukken op de buizen geen beweging meer in het registreerend apparaat. De ebonieten membraan weert dus de impulsive

[1]) W. Einthoven en Geluk. Het registreeren der harttonen. Onderz. gedaan in het physiol. lab. te Leiden. Tweede reeks 1896.
„ „ in Pflügers's Arch. Bd 57.
G. Fahr. On simultaneous records of the heart sounds and the electro-cardiogram Heart Vol. 4. No. 2. 1912.
P. J. T. A. Battaerd. Verdere graphische onderzoekingen over de acustische verschijnselen van het hart. Dissert. te Leiden Dec. 1913.

[2]) K. Gerhartz. Die Registrierung der Herzschalles. Berlin 1911.

luchtstooten volkomen. Hiermede was deze grootste moeilijkheid opgelost. Al bleek bij luisteren sterke verzwakking, toch waren de bijzonderheden waarop het aankomt duidelijk te hooren. Voor de registreering werd verder gebruikt een microphoon, (besloten in een camera plumbica) en een kleine snaar-galvanometer, welke combinatie bij vroegere proefnemingen geschikt bleek voor het opnemen van lage tonen. (Voor de harttonen werd het trillingsgetal door Weisz en Gerhartz [1]), bepaald, op 50—100).

Tegelijkertijd werd het *Ekg* in afleiding 2 opgenomen met den grooten snaargalvanometer, die een eigen booglamp-verlichting heeft. Met behulp van een schermpje werden de lichtkegels der beide lampen voor elkaar afgedekt, zoodat elke lamp de helft van het veld belichtte. Ook werd soms het oesophagogram tegelijkertijd opgenomen.

In fig. 2 (Mej B.) zien wij de kleine schommelingen der harttonen. Bij de groote aandacht, die aan de harttonen geschonken werd, is op het *Ekg* niet gelet kunnen worden, en dit is dientengevolge weinig fraai opgenomen. Toch kan men er zich voor ons doel wel voldoende aan orienteeren. Bij *Iv* ziet men ten duidelijkste een constant optredende vrij langzame trilling van de snaar, *die valt geheel vóór het systolische deel van het Ekg en dus zeker aan de voorkamer toekomt.* (Bij speciaal ingerichte proeven bleek het geluidopnemende apparaat slechts een nauwelijks meetbare vertraging te bezitten). Hier is het dus gelukt iets op te teekenen van wat het oor waarneemt. Het is slechts weinig; de tweede voorkamertoon ontbreekt, doch steeds zal het registreerende apparaat, dat bovendien verzwakte geluiden toegevoerd krijgt, achterstaan bij ons fijn hoorend oor. Zoo kan men uit deze curven geen besluit nemen over het ware begin en einde der harttonen, daar de zwakke begin- en eindtrillingen zeker niet tot hun recht gekomen zijn.

Van den 1^{en} voorkamertoon is alleen het luidste deel opgeschreven. De zooveel luidere kamertonen zijn beter voor den dag gekomen, en geven een bevestiging van Einthoven's bevindingen over den vorm der harttonen, en tevens een bewijs, dat zijne methode voor de borstwandtonen volkomen betrouwbaar is. Wij lezen er n.l. uit, dat de eerste kamertoon, uit 3 deelen samengesteld is, (een langzame begintrilling, dan de snelle hoofdtrillingen en ten slotte het langzamer einde), terwijl de tweede toon uitsluitend uit snellere trillingen bestaat. De 1ste voorkamertoon, zooals die hier opgeschreven is, blijkt een vrij laag trillingsgetal te hebben, te schatten op 50 per sec. Meer bijzonderheden zijn te zien op fig. 3 afkomstig van proefpersoon t. D.,

[1]) O. Weisz. Phono-kardiogramme. Gaupp und Nagel's Sammlung No. 7 Jena 1909.

hoewel ook hier de uitslagen klein zijn door de sterke verzwakking. Scherp van elkaar gescheiden ziet men tijdens één hartperiode voor-eerst 3 groepen grootere trillingen. Die met I en II geteekend, zijn de gewone kamertonen en beginnen op de bekende plaatsen, nl. ter hoogte van *S* en aan het eind van *T*. De trillingen die vóór *I* liggen, beginnen op een plaats die op eenigen afstand van het voet-punt *Q*, van den *R*-top ligt, en kunnen niet anders dan aan de voor-kamer behooren. Ik heb er *Iv* bijgezet. Een paar kleine trillingen bij *X* duiden het eigenlijke begin aan. Wij zien dat deze eerste toon evenals de eerste kamertoon uit verschillende deelen bestaat, met trillingen van verschillende frequenties. Opvallend is nu aan het eind van den eersten kamertoon, nog net even ervan gescheiden, een paar langzame trillingen (*IIv*). Ik ben hier zoo gelukkig geweest den korten en zwakken 2^{en} voorkamertoon te registreeren.

Deze proefpersoon had bij auscultatie vaak duidelijk den 3^{en} toon van Gibson-Einthoven. En nu zie ik bij ↓ een zwakke trilling der overigens zoo rustige snaar. Zij is echter niet duidelijk genoeg om er anderen mee te kunnen overtuigen.

Nog op andere wijze heb ik getracht de hartgeruischen weer te geven n.l. door het maken van een superpositie-curve, zooals Gerhartz aanbeveelt. Als men n.l. de impulsen vrij spel laat zal het registreerend apparaat een cardiogram opschrijven en daarin zal men de snellere geluidstrillingen der harttonen kunnen weervinden.

De directe, doch aan eene zijde opengelaten verbinding van slok-darmbuisje en mikrophoon gaf fig. 4, opgenomen bij persoon *P*. Men herkent erin alle onderdeelen van het z.g. samengestelde oeso-phagogram, waarvan ik ter vergelijking in fig. 5 een voorbeeld geef.

Met *As* is de voorkamertop, met *Vs* de zoogenaamde kamertop en met *D* het diastolische deel van de 3de verheffing aangegeven.

Zeer fraai ziet men verder de kleine systolische topjes I, II en III in beide kurven, waarop ik hier niet nader inga. De punten 1 tot 5 zijn op beide voorbeelden terug te vinden. Op een in de diastole gelegen golfje IV, dat alleen in fig. 5 te zien is, kom ik later terug.

Terwijl de snaar zich overigens vrij rustig houdt, ziet men, vooral bij loupvergrooting, ter plaatse van den eersten en tweeden kamer-toon duidelijk geluidstrillingen in de kurve gesuperponeerd, maar bovendien zijn in den voorkamertop een menigte fijne trillingen te zien naast enkele grovere uitslagen. *Wij hebben hier de trillingen van den eersten voorkamertoon voor ons, die duren tot aan het begin van de kamersystole.* Hoewel minder duidelijk, zoo zijn toch in het dalende been van topje I enkele trillingen te zien afkomstig van den tweeden voorkamertoon.

Hoe moet men zich nu het ontstaan van de voorkamertonen denken?

Algemeen wordt aangenomen, dat harttonen ontstaan door spiergeruischen, trillingen van membranen (kleppen of vaatwanden) en door stroomwervels. Voor den eersten voorkamertoon is de verklaring voor de hand liggend. De spiercontractie zal wel hoofdzakelijk er toe bijdragen, maar *dan zal de voorkamer-samentrekking minstens moeten duren tot aan de kamersystole* en wel tot aan het dichtslaan van de atrio-ventriculaire kleppen. Dat trouwens in het isoelectrische deel van het Ekg. tusschen *P* en *Q*, de voorkamer nog samentrekt, bewijst het samenvallen van de grootste trillingen, van den voorkamertoon met dit gedeelte, ja het gaat zelfs volgens fig. 3 nog een kort stuk door tijdens het ontstaan van den *R*-top.

De studie van het oesophagopram bracht mij tot het vermoeden, dat de voorkamer-samentrekking, zonder voorafgaande verslapping, in de ventrikelsystole, overgaat, in de uitkomsten der auscultatie en registratie der voorkamertonen vind ik de bevestiging ervan.

Trouwens vroeger gold het als een uitgemaakte zaak, dat alleen bij koudbloedige dieren b.v. bij den kikvorsch, de kamersystole pas invalt nadat de systole van den boezem geheel is afgeloopen, doch bij zoogdieren de verhouding samengestelder is.

Bij Donders' Physiologie 2e Duitsche uitgave 1859 p. 27 vond ik „dass bei jedem Rhythmus zunächst die beiden stark ausgedehnten Vorhöfe sich zusammenziehen und gleich darauf die beiden Kammern, ferner *die Vorhöfe sowohl wie die Kammern einen Augenblick im contrahirten Zustande verharren.*" Donders beschouwt de oude Haller'sche meening van het elkaar afwisselen der voorkamer en kamercontractie als geheel weerlegd. Ook Schiff stond op dit standpunt. Het is wel merkwaardig hoe desniettegenstaande de meening van Haller weer in de physiologie ingang heeft gevonden.

Wat nu de tweede voorkamertoon betreft, de verklaring ervan is niet zoo eenvoudig: Mogelijk, dat stroomwervels in het spel zijn, ook is de mogelijkheid uitgesproken van actieve spierwerking bij de voorkamer-diastole en wel door D. Gerhardt (aangehaald door Wenckebach l. c.).

Met het vorenstaande wordt de zoo vaak in de literatuur vermoedde eerste voorkamertoon tot zekerheid gebracht. Zoo Krehl's waarneming [1]) van 1889 bevestigd, Hürthle's „Vorton", [2]) die door verschillende onderzoekers geregistreerd werd op een vaste basis geplaatst; Fahr's initial vibrations" [3]) naar de voorkamer-contractie verplaatst, Bat-

[1]) L. Krehl. Ueber den Herzmuskelton. Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1889.

[2]) K. Hürthle. Ueber die mechanische Registrierung der Herztöne. Pflüger's Arch. Bd. 60 S. 263.

[3]) G. Fahr. l.c.

TAERD's [1]) WEISS' [2]) en anderer vondsten van voorkamertonen gestemd, terwijl er nog een tweede voorkamertoon aan toegevoegd wordt.

Tot slot wil ik nu nog eens terugkomen op den vroeger vermelden diastolischen toon. Ik meen dat wij hier te maken hebben met den 3^{en} toon van GIBSON-EINTHOVEN. GIBSON [3]) vond bij enkele lieden, die een langzame hartsfrequentie hadden, een extra golfje „b" genoemd in het diastolische deel van de kromme van de v. jugularis en hoorde bij hen nu en dan een heel zwakken 3^{en} toon. EINTHOVEN [4]) kon in zijne harttoon-figuren dien 3^{en} toon terugvinden als een zwakke trilling, komende 0,13 sec. na het begin van den 2^{en} toon. Bij onzen proefpersoon, die een langzamen hartslag heeft, wisselende van 60—70 per min. kon ik zeer dikwijls. *maar niet altijd* dezen 3^{en} toon als een zacht diastolisch geruisch hooren, *dat duidelijker werd als de buis dieper ingeschoven werd tot* 38 *cM.! Het blijkt dus in de kamer te ontstaan.* Inderdaad vertoonde ook de venapols van deze proefpersoon vaak, doch niet altijd een fraaien *b*-top van GIBSON in het diastolische deel der hartperiode.

Nu wil ik nog even teruggaan naar fig. 5, het oesophagogram van denzelfden proefpersoon, en wijzen op het golfje IV, in de diastole gelegen, op 0,135 sec. van lijn 4, de sluitingsplaats der semilunairkleppen, dus overeenkomende met de plaats van EINTHOVEN's 3^{en} toon.

Verder wil ik vermelden dat FRÉDÉRICQ [5]) nu en dan een dergelijk diastolisch golfje vond in de voorkamerdrukcurve.

Brengen wij al deze feiten met elkaar in samenhang: ontstaan in de kamer, niet constant zijn, golfje in de voorkamer-drukcurve, in oesophagogram en in vena-polskromme, dan lijkt mij de verklaring van GIBSON de meest begrijpelijke. Hij neemt voor het ontstaan van dezen 3^{en} toon aan, dat de atrio-ventriculair kleppen bij hoogen druk of groote vulling in het veneuse stelsel vóórtijdig en tijdelijk zullen sluiten en dit komt dan, doordat het bloed tijdens de diastole snel in de kamer stroomt en daardoor de membranen omhoog gewerveld zullen worden. Zij geven een korten toon en belemmeren even het afstroomen van bloed naar de kamer.

Met het bovenstaande hoop ik aangetoond te hebben, dat naast de oesophageale cardiographie, het beluisteren en registreeren van harttonen, door den slokdarm heen, gegevens verschaft, die het onderzoek, door den borstwand heen, verborgen hield.

[1]) P. J. T. A. BATTAERD. l.c.

[2]) O. WEISS. l.c.

[3]) A. GIBSON. The significance of a hitherto indescribed wave in the jugular pulse. The Lancet, Nov. 16, 1907.

[4]) W. EINTHOVEN. Een derde harttoon. Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1907 Dl. 2. blz. 470.

[5]) L. FRÉDÉRICQ. La seconde ondulation positive (première ondulation systolique) du pouls veineux physiologique chez le chien. Arch. intern. de Physiol. 1907.

Anatomie. — De Heer Bolk biedt eene mededeeling aan van den Heer F. Theunissen: *„Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van Acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus."*

(Mede aangeboden door den Heer Winkler).

Door Droogleever Fortuyn [1]) werd in de Folia neuro-biologica van 1912 beschreven de rangschikking van de wortels en kernen der motorische zenuwen bij den beenganoïd Amia Calva. Hij kwam daarbij tot de conclusie, dat Amia in zeer veel opzichten overeenkomt met de Selachiërs, hoewel ook enkele punten van analogie met de Teleostiërs niet te ontkennen vallen. Van de overige Ganoïden was tot nog toe geen duidelijke beschrijving van de motorische kernen gegeven; wel zijn de hersenen als zoodanig reeds beschreven door Goronowitsch [2]), Johnston [3]), (Acipenser), Kingsbury [4]) en Ariëns Kappers [5]) (Amia en Lepidosteus). In deze verhandelingen werd echter meer de algemeene bouw der hersenen beschreven, — in Johnston's en Kingsbury's werk voorn. de verhouding der sensibele wortels.

In het Instituut voor Hersenonderzoek was een volledige serie aanwezig van de hersenen van Acipenser ruthenus, waardoor het mij mogelijk was de verhoudingen der motorische kernen bij dit dier na te gaan en te vergelijken met die welke door Droogleever Fortuyn gevonden zijn voor Amia Calva.

Het materiaal danken wij aan de welwillendheid van Prof. Minor te Moskou.

De resultaten van mijn onderzoek, in teekening gebracht volgens de door Kappers aangegeven methode, lieten een buitengewone overeenkomst zien met Amia, hetgeen een reden temeer is, om Amia onder de Ganoïden in te deelen en niet bij de Teleostiërs, zooals door sommige zoölogen gedaan wordt.

Aan de hand van een voortreffelijke transversale Weigert-Pal-serie, nagekleurd met paracarmijn en alterneerend met een Gieson-serie,

---

[1]) Droogleever Fortuyn, Notiz über den Eintritt der motorischen Nervenwurzeln in die Medulla Oblongata und über die Lage der motorischen Kerne bei Amia Calva, L. Folia Neurobiol. Bnd. VI, S. 27.

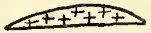
[2]) Goronowitsch, Das Gehirn und die Cranialnerven von Acipenser ruthenus. Morphologisches Jahrbuch. Bnd. 13, 1888.

[3]) Johnston, The Brain of Acipenser. G. Fischer, Jena, 1901.

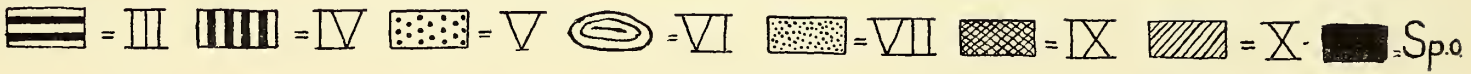
[4]) Kingsbury, The structure and morphology of the Oblongata in Fishes. Journ. of Comp. Neur. Vol. VII.

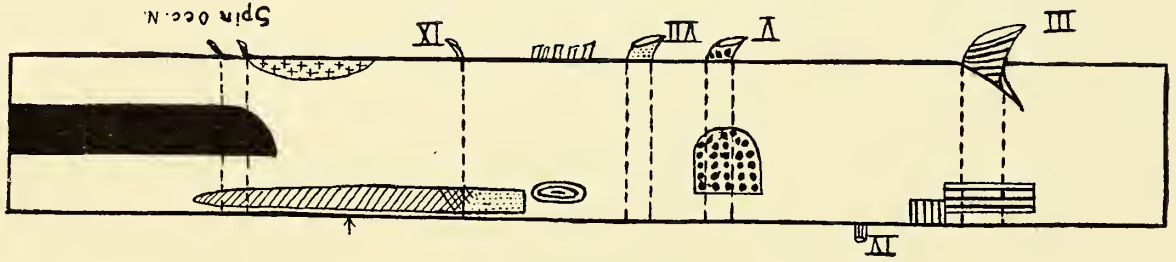
[5]) Ariëns Kappers, Untersuchungen über das Gehirn der Ganoïden, Amia Calva und Lepidosteus osseus. Abhandl der Senck. Naturf. Gesellschaft in Frankfurt a. M. Bnd. 30, 1907.

TEEKENVERKLARING.

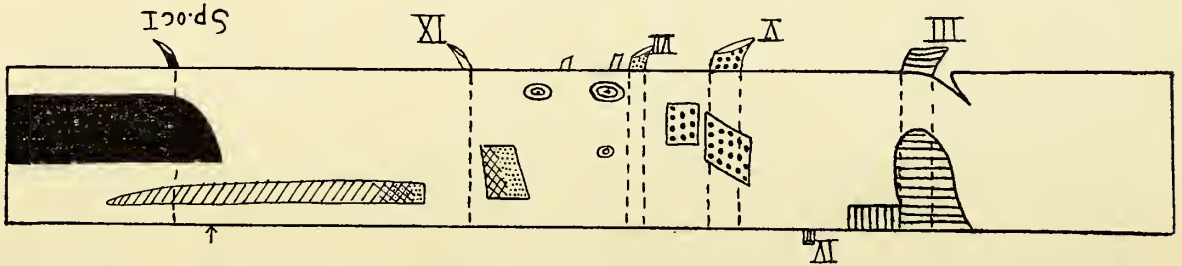


= nucl. paramedianus sive oliva inferior.





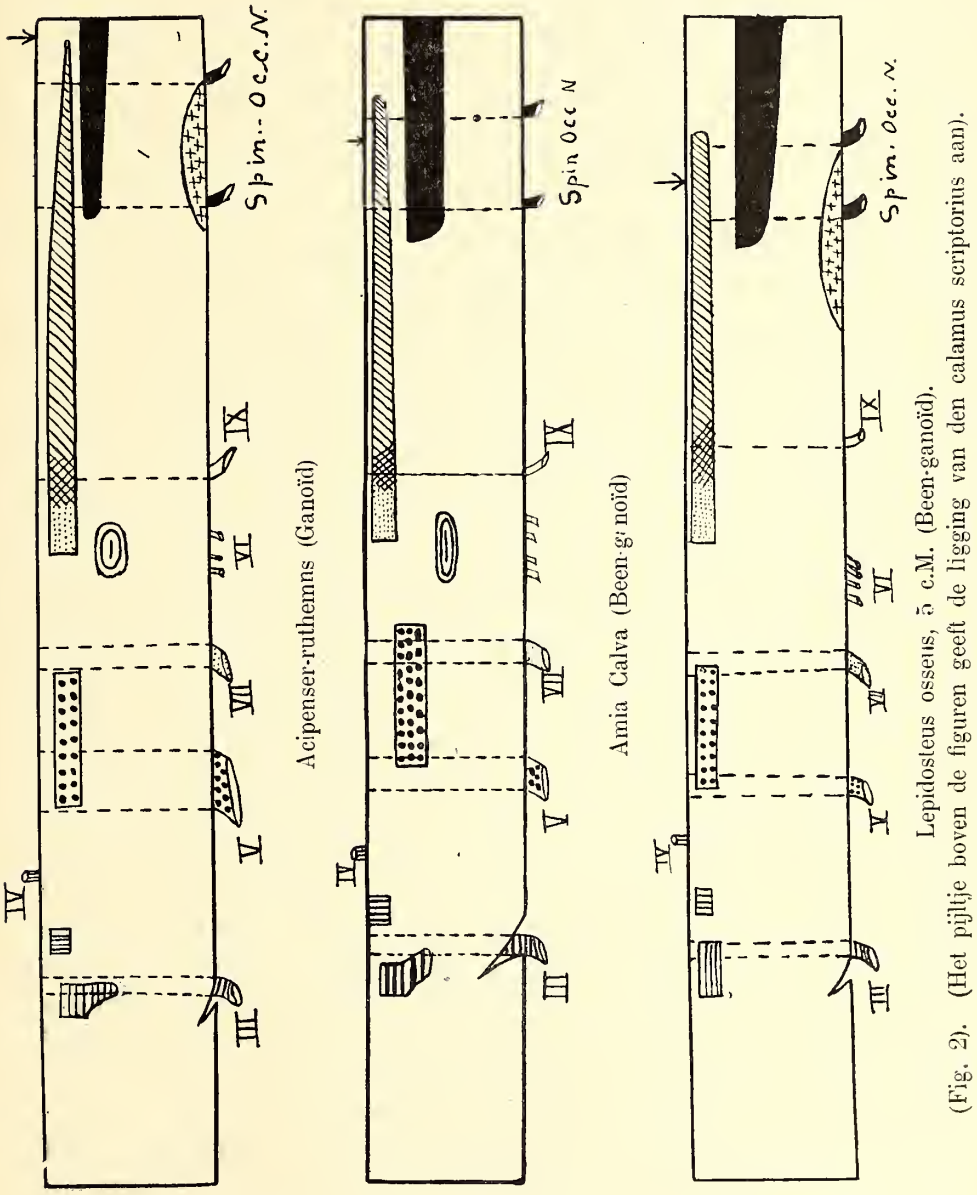
Scyllium (Selachier).



Tinca (Teleostier).

Fig. 1. (Het pijltje boven de figuren geeft de ligging van den calamus scriptorius aan).

was het mij mogelijk een juist inzicht te krijgen in de ligging van de kernen en wortels, terwijl enkele hier optredende eigenaardigheden een bijdrage leverden tot de leer van de neurobiotaxis.



(Fig. 2). (Het pijltje boven de figuren geeft de ligging van den calamus scriptorius aan).

In fig. 1 geef ik twee reconstructies, een van een Selachier en een van een Teleostier ten einde de rangschikking van de motorische elementen van Acipenser ruthenus en Amia Calva (zie Fig. 2) te

vergelijken met die van een Selachier (Scyllium) en een Teleostier (Tinca).

De Nervus III treedt bij Acipenser als altijd vlak achter de lobi inferiores in. Zijn kern blijft in hoofdzaak dorsaal liggen, tusschen de Fasciculi longit. post. Slechts weinige cellen van de kern komen onder de fasciculi uit, evenals bij Amia, aldus het begin van een ventrale mediaal kern vormend. Het dorso-laterale gedeelte ervan strekt zich een eindweegs frontaal van het voorste niveau van de wortelintrede uit. Nog verder naar voren gaan de motorische cellen verloren, doch treffen we in datzelfde niveau grootere cellen aan, vermoedelijk reticulaire, die we kunnen beschouwen als een homologon van den „foco intersticial" van CAJAL, welke hier nog aan den ventriculus grenst en vermoedelijk vezelen afgeeft aan den achtersten lengtebundel. De oculomotoriuskern houdt op even voor den achterkant van haar wortelintrede.

De *trochleariskern* vindt men hier, evenals bij Amia, gescheiden van de III Kern door den tr. valvula-mesencef., niet continu daarmee zooals bij de meeste Selachiers het geval is. Een duidelijke scheiding van oculomotorius en trochleariskern wordt ook niet zelden bij Teleostiers aangetroffen (niet constant echter). Door enkele spaarzame cellen vertegenwoordigd, strekt de kern zich een eindweegs naar achteren uit, terwijl zijn vrij dunne wortel veel verder caudaalwaarts uittreedt, een verloop, dat geheel doet denken aan het bij Amia beschrevene. In dit geheele niveau vindt men zoo goed als geen reticulaire cellen; het maakt ook bij dit dier den indruk, dat die cellen, ofschoon hier over het algemeen spaarzamer aanwezig, zich in bepaalde kerngroepeeringen voordoen (vergelijk v. HOËVELL [1]).

Ook de ligging van de motorische trigeminuskern toont eene groote overeenstemming met die bij Amia calva, in zooverre bij beide de kern in haar geheel een dorsale plaats behoudt. Zij begint bij Acipenser reeds nagenoeg op hetzelfde niveau als de voorkant van haar wortel en strekt zich minder ver caudaalwaarts uit als bij Amia, daar zij eindigt in het niveau, waar de VII wortel gaat intreden. In Amia ligt de kern dus iets meer naar achteren. De lengte van de kern is echter weer ongeveer gelijk.

Naast deze motorische kern vinden we aan den rand van den fasciculus longit. post. groote reticulaire cellen liggen die niet tot de vorming van een bepaalde kerngroep komen. In hoeverre deze reticulaire cellen ingeschakeld liggen in de reflexbaan van den

[1]) J. J. L. D. Baron v. HOËVELL. Remarks on the reticular cells of the oblongata in different vertebrates. Proc. of the Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam; April, 1911.

Trigeminus, zou alleen aan de hand van zilverpreparaten uit te maken zijn. Wel maakt het hier af en toe den indruk dat uitloopers van die cellen met het areal van den sensibelen trigeminus in aanraking komen. Van Hoëvell vond ook bij andere dieren een vrij aanzienlijk aantal groote reticulaire elementen in het trigeminusgebied.

Zooals hierboven reeds vermeld werd, treedt de *VII wôrtel* in direct achter het niveau van de motorische V kern. Onder den bodem van den ventrikel treedt hij naar achteren, om eerst een heel eind achter zijn intrede in zijn kern over te gaan.

Ter plaatse waar de motorische VII wortel naar achteren ombuigt, dus in het VIII niveau, vindt men langs den achtersten lengtebundel een groep van groote reticulaire elementen, correspondeerende met den nucl. reticularis medius van v. Hoëvell.

De *VII kern* vormt met de IX en X kern een continueele achterste viscerale celzuil, zooals die ook bij de Selachiers en bij Amia beschreven is, terwijl een geheele of gedeeltelijke isoleering van de VII Kern, zooals bij Teleostiers regel is, hier niet aantoonbaar is. Ook deze kern ligt geheel dorsaal, vlak onder het ventrikelependym. De achterste viscerale celzuil strekt zich een eind voorbij de voorste spino-occipitale wortels uit, iets verder nog dan bij Amia, ofschoon bij Acipenser, evenmin als bij Amia van een Musculus Trapezius sprake is (Fürbringer [1]). Het achterste deel van die celzuil mag men dus niet (zooals bij haaien) als accessorius kern opvatten.

Meer ventraal en meer mediaal — ongeveer grenzend aan den onderrand van den achtersten lengtebundel, in en even voor het niveau van de VII kern vindt men de VI kern en het eerste worteltje van den VI wortel. Deze treedt in 3 worteltjes uit, tusschen de uittreding van VII en IX. De VI kern zelft ligt ook weer evenals bij Amia niet zoo ventraal als bij de Teleostiers en ook hier is geen sprake van een duidelijke indeeling dier kern in twee hoofdgroepen, zooals dat bijna bij alle Teleostiers een constante verschijning is. Zoo dorsaal als bij de meeste Selachiers ligt de VI kern echter niet.

De *glosso-pharyngeuskern* zet zich geleidelijk voort in de Vaguskern, beide blijven geheel dorsaal, nabij den ventrikel liggen. Ook de *Vagus* levert geen bijzonderheden op ; alleen nog deze opmerking: In zijn beschrijving van Acipenser (l. c. p. 31) maakt Johnston melding van een secundaire Vagusbaan naar voren en achteren loopend langs den quintuswortel. In onze preparaten, die echter niet zooals bij Johnston zilverpreparaten waren, mocht het mij niet gelukken een dergelijk vezelverloop aan te toonen wat overeenkomt met de aan-

[1]) Vergleichende Anatomie der Wirbeltiere mit Berücksichtigung der Wirbellosen.

gifte van JOHNSTON (l.c.) dat deze baan — de z.g. vago-trigeminale baan v. MAYSER — nog mergloos is bij Ganoïden.

In tegenstelling met de meeste Teleostiers is deze sec. smaakbaan van C. J. HERRICK [1]) derhalve bij de Ganoïden slechts gering ontwikkeld.

Wij moeten in de geringe ontwikkeling van deze vago-trigeminale baan, die bij de Teleostiers zulk een grooten invloed uitoefent op de ligging van de VII en V kern, ongetwijfeld de reden zien waarom de VII kern zoowel als de trigeminuskern bij de Ganoïden hun geheel dorsale ligging bewaren (vergelijk ARIËNS KAPPERS; Weitere Mitteilungen über Neurobiotaxis VII; Folia Neurobiol. Sommerergänzungsheft Bnd. VI).

De *spino-occipitale zenuwen* treden als dunne wortels uit. Hun celzuil, geheel dorsaal gelegen, zet zich een klein eind voor die worteluittrede frontaalwaarts voort en gaat naar achteren geleidelijk over in de motorische voorhoorncellen. Ter hoogte van het einde van de achterste viscerale celzuil en de spino-occipitale kern vinden we een vrij groote groep reticulaire cellen, die we wel als de Nucleus reticularis inferior kunnen beschouwen. (Vergelijk v. HOËVELL).

Ten slotte nog een enkele opmerking over een groepje kleine cellen, gelegen op dit niveau temidden van de fibrae arcuatae externae; den *Nucleus paramedianus s. oliva inferior* dien men m. i. in verband kan brengen met een fijn vezelsysteem, dat we van uit de voorstrengen van het ruggemerg hierin kunnen vervolgen.

Waarschijnlijk is dit een sensibel systeem te rekenen naar de buitengewone fijnheid der vezelen, die het samenstellen. Het systeem, aanvankelijk langs de fissura mediana anterior liggend, wordt in zijn frontaal verloop breeder en schijnt zich ten slotte voor een groot gedeelte op te lossen om de cellen van den Nucleus paramedianus. Ongetwijfeld zou een onderzoek aan de hand van zilver-praeparaten noodig zijn om te controleeren of deze eindiging juist is. Voorloopig lijkt me, dat het wel plausibel is aan te nemen dat dit als tractus spino-olivaris loopt vanuit de medulla tot den nucleus paramedianus, en dat vanuit deze kern een ander neuron begint, kruisend verloopend als fibrae arcuatae ext. naar dat deel van de medulla oblongata, dat meer frontaalwaarts overgaat in het cerebellum. (vg. ook JOHNSTON p. 16).

In aansluiting aan deze onderzoekingen over Acipenser en die van FORTUIN over Amia calva leek het mij van belang ook nog een tweetal exemplaren van onvolwassen individuen van Lepidosteus

---

[1]) The gustatory paths in the brain of bony fishes. Journ. of Comp. Neurol. 1905, Vol. 15.

osseus te onderzoeken, die de heer Edw. Phelps Allis te Menton ter beschikking van het instituut stelde.

Tot nu toe was het ons niet mogelijk een volwassen exemplaar van dit dier te krijgen.

De exemplaren, waarover ik beschikken kon, hadden slechts een totale lengte van 5 c.M. en 10 c.M. Daar het dier in volwassen staat een lengte van M. 1.70 bereiken kan, hebben wij hier dus te doen met dieren die bij verre na nog niet volwassen zijn.

Aan den anderen kant waren het toch vrij zwemmende exemplaren. Daar het exemplaar van 5 c.M. beter geconserveerd was dan dat van 10 c.M. lengte, geef ik alleen daarvan een reconstructie (zie Fig. 2).

Ik kan hieraan echter toevoegen dat het 10 c.M. exemplaar zich daarvan in geen enkel principieel punt onderscheidde, zoodat men den indruk krijgt bij het dier van 5 c.M., waarbij trouwens ook een deel der vezelen reeds gemyeliniseerd scheen, in hoofdzaak reeds de definitieve kernrangschikking aan te treffen.

Ook hier vinden wij weer in beide exemplaren een duidelijke ruimte tusschen de III en IV kernen, alhoewel daartusschen geen tr. Valvula-mes aantoonbaar is. [1])

De III kern ligt nog geheel dorsaal, terzijde van den achtersten lengtebundel, een migratie in ventrale richting komt bij dit jonge exemplaar nog niet voor.

De trochleariskern ligt een eindweegs frontaal van haar wortelintrede.

De *trigeminus kern* komt in haar relatieve grootte overeen met die van Amia calva en is, evenals daar, geheel dorsaal gelegen. Haar grenzen zijn gemakkelijk aan te geven. Mediaal wordt ze begeleid — evenals dit bij Acipenser het geval was door een aantal veel grootere reticulaire elementen, die zich verder naar achteren nog vermeerderen. Van den *nervus abducens*, die een eindweegs achter den nervus facialis intreedt, kon ik evenals Fortuyn bij Amia 4 zeer fijne worteltjes onderscheiden. De ligging van de bijbehoorende kern is wegens de diffuse rangschikking harer cellen tusschen reticulaire elementen niet met zekerheid te omgrenzen. Wel kan men zeggen dat de cellen zich niet — zooals bij de Teleostiers — ventraal bevinden en zich eerder verhouden als de ongeveer ter halverwege van den oblongata-diameter zich bevindende, eveneens meer onregelmatig gerangschikte abducens-cellen van Amia en Acipenser.

---

[1]) Een eigenlijke valvula cerebelli komt bij Lepidosteus niet tot ontwikkeling.

De achterste viscerale zuil komt in ligging en in de plaats van haar voorste en achterste eindpunt sterk overeen met die van Amia. Zij bevat de VII, IX en X kern.

De groote, exquisiet motorische cellen in de zuil wisselen af met groepen van kleinere cellen, waarvan het motorische karakter niet met zekerheid is vast te stellen, zoodat de mogelijkheid bestaat dat in dit onvolwassen exemplaar zekere gapingen in de achterste viscerale zuil voorkomen, een verhouding die ook bij foeten van hoogere dieren niet zelden aangetoond is.

De spino-occipitale cel-zuil strekt zich evenals bij de andere tot nu onderzochte echte visschen een eindweegs frontaal van het eindpunt der viscerale zuil uit.

Eigenaardigerwijze is bij dit jonge exemplaar de nucleus *paramedianus*, het primitieve homologon van de *oliva inferior*, reeds krachtig ontwikkeld. Zijn uitbreiding is eveneens in het schema aangegeven.

Voor Amia is destijds door Fortuyn de uitbreiding van dit orgaan niet aangegeven. Ook mij was het niet mogelijk de grenzen daarvan bij Amia te bepalen. Alhoewel aanwezig, zooals het trouwens (Johnston) reeds aanwezig is bij de Cyclostomen, is het bij Amia meer diffuus en ongetwijfeld ook minder ontwikkeld als bij de andere Ganoïden, wat interessant is met het oog op het feit dat Acipenser en Lepidosteus uitstekende zwemmers zijn en Amia (getuige zijn naam van mudfish), een minder bewegelijk leven leidt.

De sterkst ontwikkelde primitieve olijf wordt onder de visschen bij de beste zwemmers: de haaien gevonden, die ook het grootste corpus (= vermis) cerebelli hebben. [1])

Mijn resultaten betreffende Acipenser en Lepidosteus resumeerend, en deze en die door Fortuyn bij Amia calva verkregen, vergelijkend met hetgeen ons van de ligging der motorische kernen bij Selachiers en Teleostiers bekend is, meen ik tot de volgende conclusiën gerechtigd te zijn:

Tusschen de drie tot nu toe onderzochte Ganoïden bestaat in de

---

[1]) Ik wil er hier aan herinneren dat de nucleus paramedianus vermoedelijk meer homoloog is met de ventro-mediale bijolijf dan met de hoofdolijf. (Verg. Kappers Folia Neurobiol. Bnd. VI, 1912), op grond van het feit door Brouwer gevonden dat de mediale bijolijf verbindingen heeft met de vermis, niet met de hemispheren (Archiv. Psych. Bnd. 51). Interessant met het oog op het reeds aanwezig zijn der ventro-mediale bijolijf bij de visschen is het feit dat deze bij de vischachtige zoogdieren weer een bijzonder sterke ontwikkeling erlangt. (Kankeleit). (Inaug. Diss. Berlin 1913: Zur Vergl. Morphologie der unteren Säugetier-olive).

Of dit samenhangt met de daar weer overwegende beteekenis van de staart- en rompmusculatuur en atrophie der ledematen?

rangschikking van de motorische kernen en wortels der craniale zenuwen principieel een volkomen overeenstemming.

Toonde derhalve het onderzoek van FORTUYN aan dat Amia calva in dit opzicht niet tot de Teleostiers behoort, zoo toonen de hier gegeven resultaten haar verwantschap met de Ganoiden waarmee zij wat de motorische elementen betreft één groep vormt.

De rangschikking dezer elementen bij de genoemde drie Ganoiden is een zoodanige dat zij alle drie zich van de tot nu toe onderzochte Teleostiers onderscheiden door de continuiteit van de motorische celzuil van de VII, IX en X, door de minder ventrale ligging en meer diffuse rangschikking van de abducens kern, de geheel dorsale ligging van de Trigeminus kern en geringe ventrale verschuiving van de oculomotorius kern.

Over 't algemeen vertoonen zij in hun motorische centra een meerdere overeenstemming met het Selachier type waarvan zij zich voornamelijk onderscheiden door den bij de Ganoïden meer constanten grooten afstand tusschen III en IV kern, door afwezigheid van ventro-laterale verschuiving van de Trigeminus kern, die bij de Selachiers in meerdere of mindere mate aanwezig is en ten slotte doordat een geringe aanduiding eener ventrale verschuiving in de III kern aanwezig is.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer S. DE BOER: „*Over den reflectorischen invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel op de lijkverstijving bij koudbloedige dieren*" [1]).

(Mede aangeboden door den Heer WINKLER).

De lijkverstijving, die ontstaat door verharden en verkorten der spieren, treedt bij de warm- en koudbloedige dieren in, nadat de bloedsomloop eenigen tijd (voor de warmbloedigen 5—8 uur, voor de koudbloedigen 1 tot 2 dagen) heeft stilgestaan. Zorgen we bij een uitgesneden spier voor voldoenden zuurstoftoevoer, dan sterft deze af zonder te verstijven. Een bepaalde chemische toestand, die ontstaat door zuurstoftekort is dus een onmisbare voorwaarde voor het verstijven der spieren. Verder toonde HERMANN aan, dat het proces der lijkverstijving versneld wordt van uit het centrale zenuwstelsel, terwijl EWALD dezen versnellenden invloed toeschreef aan het labyrinth.

Het vorige jaar stelde ik, zoowel voor koud- als voor warmbloedige

[1]) Naar onderzoekingen verricht in het physiologisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

dieren vast, dat de tonus der skeletspieren wordt onderhouden door impulsen, die langs de efferente, thorakale, autonome zenuwbanen de spieren bereiken [1]). Ik toonde dit aan, door eenzijdige doorsnijding der Rami communicantes, waarna de gelijkzijdige spieren atonisch worden. Zoo kon ik de door BOEKE [2]) met morphologische onderzoekingen vastgestelde dubbele innervatie der skeletspieren, door physiologische proefneming volkomen bevestigen en tevens de beteekenis vaststellen, die de autonome innervatie voor de dwarsgestreepte spieren heeft.

Bij de vele operaties, die ik aldus verrichtte op kikkers, viel het mij op, dat, na den dood aan de geopereerde zijde de achterpoot nog slap was, wanneer de andere achterpoot reeds geheel verstijfd was. Zoo doorsneed ik 13 Januari bij een kikker de rechter Rami communicantes en de grensstreng zoo hoog mogelijk. Den volgenden middag om 6 uur was de kikker niet erg actief meer. Den 15^{den} Januari om 10 uur 's morgens vond ik hem dood, alle ledematen zijn slap. Ik leg nu den kikker neer met de beide achterpooten in gelijke buighouding. Om 4 uur 's middags zijn de rechter voor- en achterpoot nog geheel slap. De linker achterpoot echter is zoowel in heup- als kniegewricht stijf in buigstand met versterkte dorsaalflexie in het voetgewricht. Ook het linker schouder- en elleboogsgewricht zijn verstijfd. De lichaamsas is gekromd met de holle kant naar links. Van de foto kan men deze bijzonderheden gemakkelijk aflezen.

Om half 6 is de toestand nog onveranderd.

's Avonds half 9 is er ook een begin van verstijving in den rechter achterpoot en in den rechter schouder. Om 11 uur zijn de rechter voor- en achterpoot ook geheel verstijfd. Den 18^{den} Januari is de lijkverstijving opgeheven. Deze waarneming werd gedaan bij een temperatuur van 17° Celsius. Aan de zijde waar de Rami communicantes waren doorgesneden trad de lijkverstijving dus 7 uur later op dan aan den anderen kant waar de spieren nog door middel van de autonome zenuwbanen met het ruggemerg verbonden waren. Deze waarneming bracht mij tot een reeks van opzettelijk ingestelde proeven, waarbij ik, zooveel mogelijk, onberekenbare invloeden uitschakelde. Ik ging dan aldus te werk: Even, voordat ik den kikker in het vochtige kamertje ophing of ook wel eenige dagen te voren doorsneed ik aan den rechter kant de Rami communicantes en de rechter grensstreng bovenaan. Door onderbinding van het hart doodde ik den kikker, reeg dan een draad door de beide kaken en hing hieraan

[1]) Folia Neurobiologica. VII. (1913), 378 en 837.

[2]) Verslagen der Wis- en Nat. Afd. der K. Akademie v. Wetenschappen te Amsterdam. Versl. d. verg. v. April 1909 Deel 17 pag. 1008–1012.

Kikker, waarvan de rechter Rr. communicantes zijn doorgesneden in het beginstadium van verstijving. De linker schouder en elleboog zijn verstijfd, de linker achterpoot is zoowel in heup- als kniegewricht verstijfd in buigstand met versterkte dorsaalflexie van den voet. De lichaamsas is gekromd met de concaviteit naar links.

De rechter voor- en achterpoot zijn nog geheel slap.

den kikker op in een gesloten glazen kastje, dat werd vochtig gehouden door een natte spons op den bodem en door vochtig filtreerpapier. Het vochtige kamertje werd dan gezet in een kamer, waarin de temperatuur op 30 tot 35° Celsius werd gebracht. Zoo kwam dan de kikker in een gelijkmatige verwarmde vochtige omgeving te hangen. Door deze hoogere temperatuur wordt het verstijvingsproces belangrijk bekort. Aan deze kikkers was duidelijk te zien, dat de rechter achterpoot slapper neerhing dan de linker, dat dus de tonus uit de spieren rechts verdwenen was.

Een kort uittreksel uit de protokollen moge hier volgen:

I. 17 Jan. doorsnijding van alle Rami communicantes rechts.
20 Januari: *11 uur*. Na onderbinding van het hart wordt de kikker in het vochtige kamertje gehangen.
Half 5. Linker achterpoot is opgetrokken, verstijving in heup, kniegewricht en voet. Het elleboogsgewricht links is verstijfd, in de beide schoudergewrichten is geen onderscheid te bespeuren.
Elleboog en geheele achterpoot zijn rechts nog slap.
Half 6. Toestand nog gelijk.
Half 10. De beide achterpooten hangen in stijven strek- en abductiestand, beide voorpooten in buigstand verstijfd.
22 Januari. De lijkverstijving is opgeheven.

II. *21 Januari*. $1^1/_4$ uur doorsnijding der Rr. communicantes.
Half 2. Onderbinding van het hart, dan opgehangen.
Half 6. Linker schoudergewricht is stijf, verdere gewrichten nog slap.
Half 8. Toestand onveranderd.
Half 9. Begin van verstijving in de linker heup.
9 uur. Rechter schouder begint stijf te worden.
10 uur. Linker elleboog verstijfd.
Half 12. Linker knie begint te verstijven, de heup is geheel stijf.
22 Januari. Stijve strek- en abductiestand in alle gewrichten van de achterpooten.
23 Januari. 9 uur 's morgens. De lijkenstijfheid is opheven.

III. *22 Januari*. 19 Jan. Doorsnijding der Rr. communicantes.
Half 12. Kikker in het kamertje gehangen na onderbinding van 't hart.
4 uur. Linker voorpoot in 't elleboogs- en schoudergewricht verstijfd, linker achterpoot is sterk geflecteerd en verstijfd in de heup, dorsaalflexie en verstijving in het voetgewricht.
Half 5. Linker knie wordt stijf.
5 uur. Rechter elleboogsgewricht, knie en heup beginnen stijf te worden.
6 uur. Geheele verstijving met geabduceerde en gestrekte achterpooten en uitgespreide zwemvliezen.
24 Januari. 12 uur a.m. De stijfheid is opgeheven.

IV. *22 Januari*. $11^1/_4$ uur. Doorsnijding der Rr. communicantes.
Half 12. Kikker wordt in 't kamertje gehangen na onderbinding van het hart.
5 uur. Begin van verstijving in linker elleboog en schouder.

Half 10 uur 's avonds. Linkervoorpoot geheel verstijfd, rechter alleen in 't schoudergewricht. Heup en knie links geheel verstijfd in buigstand. Begin van verstijving in de rechter heup, rechter kniegewricht is nog slap. Rechter voet is nog slap, terwijl de linker geheel verstijfd is. De geheele linker achterpoot hangt met sterke buiging in de heup en gestrekten voet met uitgespreide zwemvliezen. De rechter achterpoot hangt nog in den gewonen lichten buigstand.

Half 11. Toestand onveranderd.

Half 12. De linker achterpoot vertoont verstijfden strekstand, het heupgewricht rechts geheel verstijfd, begin van verstijving in de rechter knie en voet. Temp. is 28° Celsius.

23 Januari 9 uur 's morgens. Beide achterpooten hangen in geheel verstijfden strek- en abductiestand.

24 Januari. De stijfheid is opgeheven.

V. *23 Januari.* 21 Jan. Doorsnijding der Rr. communicantes.

9 uur. Kikker wordt in 't vochtige kamertje gehangen na onderbinding van het hart.

1 uur. Linker schouder en heup meer weerstand dan rechter. Linker achterpoot opgetrokken met sterke dorsaalflexie van de voet.

2 uur. In linker knie en voet meer weerstand dan rechts.

3 uur. De rechter heup wordt ook stijver.

4 uur. De beide achterpooten hangen in verstijfden strek- en abductiestand.

VI. *24 Januari.* 22 Jan. Doorsnijding der Rr. communicantes.

9 uur a.m. Kikker wordt in het vochtige kamertje gehangen.

12 uur. Linker schoudergewricht begin van verstijving.

4 uur. In linker heup meer weerstand dan rechter.

Half 5. Linker achterpoot verstijfd, met sterk geflecteerde heup, knie en voet.

6 uur. Linker achterpoot nog in verstijfden buigstand. De rechter is nog geheel slap. De beide schoudergewrichten zijn verstijfd.

Half 9. Begin van verstijving in de rechterheup.

Half 10. Rechter heup geheel verstijfd, de knie is nog slap.

Half 11. Rechterknie ook geheel verstijfd, de voet rechts is nog slap.

26 Jan. 10 uur a. m. Beide achterpooten hangen in verstijfden strek- en abductiestand,

26 Jan. 5 uur p. m. De stijfheid is opgeheven.

VII. *24 Jan.* $9^3/_4$ *uur.* Doorsnijding van de Rr. communicantes.

10 uur. Kikker in 't kamertje gehangen, na onderbinding van 't hart.

Half 6. Linkerachterpoot meer in de heup geflecteerd en met meer dorsaalflextie van den voet dan rechter.

Half 7. Bij het heffen van den linkerachterpoot meer weerstand dan aan rechter.

Half 10. Sterker weerstand in de linker heup.

Half 11. Linker heup, knie en voet zijn stijf in flectiestand, rechter heup begin van verstijving; rechter knie en voet nog geheel slap.

26 Jan. Beide achterpooten hangen in verstijfden extensie- en abductiestand. (25 Jan. niet gecontroleerd).

26 Jan. 5 uur p. m. Stijfheid opgeheven.

VIII. *26 Jan.* $9^3/_4$ *uur.* Doorsnijding der Rr. communicantes.

10 uur. Kikker in het vochtige kamertje gehangen, na onderbinding van 't hart.

1 uur. Alle gewrichten nog slap.

6 uur. Linker schouder en elleboog verstijfd, lichte stijfheid in de linkerheup.

9 uur. Linker achterpoot geheel verstijfd in strekstand met uitgespreidde zwemvliezen.

Rechter schouder en elleboog ook stijf, doch minder dan links. Rechter heup stijf in buigstand doch rechter knie en voet zijn nog slap.

Zoo heb ik een reeks van 20 proefnemingen gedaan, waarbij ik steeds vertraging vond van de lijkverstijving aan die zijde, waar ik de Rr. communicantes had doorgesneden. Het verstijvingsproces gaat derhalve sneller als de spieren verbonden zijn met het centrale zenuwstelsel door middel van de efferente autonome zenuwbanen. In de eerste waarneming, die geschiedde bij kamertemperatuur verstijfde de geopereerde kant minstens 7 uur na de niet geopereerde. Maar ook in de proeven die ik bij ruim 30° Cels. verrichtte, was het verschil wel 1 à 2 uur. De hier vermelde experimenten hadden plaats bij exemplaren van Rana esculenta; ik deed ook eenige proeven bij Rana temporaria waarbij het verstijvingsproces sneller verliep. De oorzaak hiervan meen ik te moeten zoeken in de veel dunnere ledematen, waardoor de verhouding tusschen volume en oppervlakte der spieren ongunstiger wordt. Hierdoor wordt het afstervingsproces en het verstijvingsproces klaarblijkelijk bevorderd. Hetzelfde onderscheid tusschen den wel- en niet geopereerden kant zag ik ook hier. In al m'n experimenten valt dadelijk op dat van de voorpooten de schouder 't eerst verstijft en van de achterpooten de heup. De knie echter was nu eens stijf vóór den voet en dan weer omgekeerd. Met geringe afwijkingen ging dit dus volgens de wet van Nysten.

Voorts verstijfden in al mijn proeven eerst de buigers en later de strekkers. Hierop werd voor de achterpooten geen uitzondering gemaakt, zoodat aan 't eind van elke proefneming de achterpooten in gestrekte houding verkeerden. Ik meen er verder op te moeten wijzen, dat in al m'n proeven de verstijving plaats vond onder spierverkorting; eerst een verstijven en verkorten der flexoren, dan der extensoren.

Hermann, die voor 't eerst bewees, dat het proces der lijkverstijving onder invloed van 't centrale zenuwstelsel versneld wordt, hield de lijkverstijving voor een laatste spiercontractie. Omdat, zooals ik nu heb aangetoond de lijkverstijving beinvloed wordt door het centrale zenuwstelsel langs de autonome zenuwbanen, evenals dit het geval

is met den spiertonus, meen ik dat de lijkverstijving is een laatste *tonische* spierverkorting. Deze opvatting is ook geheel in overeenstemming met het onderzoek van PEKELHARING [1]), die aantoonde, dat het kreatinegehalte der spieren bij de lijkverstijvintg toeneemt, evenals ook bij verhoogden tonus.

De vraag rijst nu: hoe komt de lijkverstijving tot stand? De gewone verklaring is dat door het afsterven van het centrale zenuwstelsel, de spieren langs de zenuwbanen prikkels ontvangen en deze de verstijving versnellen. EWALD hield 't er voor dat deze prikkels hun oorsprong nemen in het labyrinth, terwijl FLETCHER aantoonde, dat zuurstoftoevoer de spieren laat afsterven zonder te verstijven. Ik meen nu een meer algemeene verklaring te kunnen geven, die met de bekende feiten in overeenstemming is.

We weten dat de lijkverstijving alleen optreedt als de bloedsomloop stilstaat. We krijgen dan in alle weefsels ophooping van stofwisselingsproducten, dus verstikking. En nu is het bekend, dat, als we een dier laten verbloeden of verstikken door afknijping van de trachea, dat dan van den kant van het autonome zenuwstelsel velerlei prikkelingstoestanden optreden: door aanspanning der arrectores pilorum gaan de haren rechtop staan in de dorsale huidgebieden van den romp en in den staart; de blaas ontledigt zich en evenzoo het rectum. Volkomen analoog treedt nu ook het afzenden van krachtiger tonusprikkels naar de skeletspieren op. De centrifugaal verloopende prikkels, die gedurende het leven langs den weg van het thorakale autonome zenuwstelsel den spiertonus onderhouden, zullen nu bij deze verhoogde prikkelbaarheid na den dood een laatste krachtige tonische spierverkorting geven.

Nadat ik aldus had vastgesteld, dat het ontstaan der lijkverstijving onder den invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel staat, rees bij mij de vraag, of deze beinvloeding althans bij de kikkers, evenals de tonus, zooals P. Q. BRONDGEEST [2]) bewezen heeft, reflectorisch door langs de achterwortels van het ruggemerg aangevoerde prikkels onderhouden wordt.

In deze richting heb ik reeds een 10-tal proeven uitgevoerd. Ik doorsneed bij een kikvorsch de achterwortels 8, 9 en 10 aan één kant. Uit de leer der segmentaal-anatomie weten we, dat deze achterwortels de sensible zenuwbanen van den achterpoot bevatten. Alleen die kikkers, die na de operatie nog goed konden springen

[1]) Onderzoekingen van het Physiologisch Laboratorium te Utrecht 5de R. XI pag. 1. 1910.

[2]) P. Q. BRONDGEEST, Over den tonus der willekeurige spieren. Diss. Utrecht 1860.

en waarbij van uit den poot aan de geopereerde zijde geen, aan de andere zijde wèl reflexen op te wekken waren, en het zoogenaamde Hebephaenomen van den jongen HERING vertoonden, werden voor mijn proeven gebruikt. Ik voeg hier eenige protokollen aan toe:

6 Februari. Rana esculenta, waarbij achterwortel 8,9 en 10 links worden doorgesneden. De kikker springt na de operatie rond en gebruikt daarbij de beide achterpooten goed. De linker achterpoot vertoont aa den sprong een nieuwe heffing van den voet, zooals HERING dit heeft waargenomen. Reflexen aan den linkerachterpoot zijn opgeheven, wel gekruiste reflexbeweging door sterke prikkeling van den rechterachterpoot. De reflexen rechts zijn levendig.

7 Februari half 10. De kikker, die zich zeer goed bevindt, wordt bij 30° Cels. in het vochtige kamertje opgehangen. na onderbinding van het hart.

Half 1. De rechter achterpoot vertoont versterkte dorsaalflexie in het voetgewricht.

Half 2. De dorsaalflexie van den rechterpoot is toegenomen; bij het heffen van de achterpooten rechts sterker weerstand dan links, ook in de knie en de heup. Linker achterpoot is nog geheel slap. De beide voorpooten zijn ook nog slap.

Half 3. Nog dezelfde houding als half 2.

Half 4. In rechter achterpoot nog meer weerstand, linker achterpoot nog geheel slap.

4 uur. Rechter achterpoot verkeert in stijven strek- en abductiestand met uitgespreide zwemvliezen, voetgewricht nog slap.

Half 6. De rechterachterpoot is geheel stijf in de knie en heup, i/h voetgewricht gedeeltelijke stijfheid. De linkerachterpoot is in alle gewrichten slap. Aan beide kanten is er verstijving in schouder en elleboog.

8 Februari 10 uur a. m. De kikker heeft van af half 6 gisteravond in het vochtige kamertje gehangen bij 15° Cels.

De rechtervoet is nu ook verstijfd, zoodat de rechterachterpoot in volkomen strek- en abductiestand staat met uitgespreide zwemvliezen. De linkerheup is geheel verstijfd, linkerknie en voetgewricht zijn nog bewegelijk.

9 Februari 10 uur a. m. De linkerpoot is nu ook verstijfd, alleen de knie is nog iets, doch zeer weinig minder stijf dan rechts.

IIa. *10 Febr.* Kleine Rana esculenta, waarvan de 9de Febr. achterwortel 8, 9 en 10 zijn doorgesneden links. Mortiliteit en reflexen als bij den vorigen kikker.

10 uur. Hart wordt onderbonden, proefopstelling bij 30° Cels. in vochtig kamertje.

Half 2. De dorsaalflexie van den rechtervoet is toegenomen, evenzoo de heupflexie rechts. Rechterheup begint stijf te worden, linkerachterpoot is nog geheel slap.

2 uur. Rechts toename van de verschijnselen, links nog slap.

Half 3. Rechterachterpoot bijna geheel stijf in nog geringen buigstand, linker nog slap.

Half 4. Rechterachterpoot in stijven strek- en abductietoestand, linker is stijf in de heup; knie- en voetgewricht links nog slap.

Half 5. Beide achterpooten hangen in stijven strek- en abductiestand met uitgespreide zwemvliezen.

IIIa Zeer groote Esculent.

10 Febr. 10¾ uur. Doorsnijding der reehter aehterwortels 8, 9 en 10.

11 uur. Kikker wordt na onderbinding van 't hart gehangen in voehtig kamertje bij 30° Cels.

Half 4. Stijfheid in de linkerheup.

Half 5. Linkerachterpoot is geheel verstijfd, alleen de voet nog iets bewegelijk. De rechter aehterpoot nog geheel slap. Beide voorpooten zijn stijf. Ik zet nu het kamertje met den kikker in een omgeving 17.5° Cels.

11 Febr. 10 uur v. m. Rechter achterpoot is nu ook geheel stijf, alleen de voet is nog gedeeltelijk slap.

11 Febr. 5 u. p. m. De rechter achterpoot is nog eenigszins slap in 't voetgewricht.

12 Febr. Beide aehterpooten verstijfd in alle gewrichten.

IVa. *10 Febr.* Bij groote Eseulent worden de linker dorsale wortels 8, 9 en 10 doorgesneden.

11 Febr. half 10. In voehtig kamertje bij 30° Cels opgehangen.

Half 12. Reehter aehterpoot met uitgespreide zwemvliezen, bij 't heffen rechts vermeerderde weerstand. Linker achterpoot nog geheel slap.

1 uur. Reehterheup is vrij stijf, linker nog geheel slap.

3 uur. Reehterheup vrij stijf, rechter knie opgetrokken. Linker achterpoot nog geheel slap.

5 uur. Rechter heup geheel, knie- en voetgewricht gedeeltelijk stijf, zeer versterkte buigstand reehts. Linker aehterpoot nog geheel slap, de zwemvliezen zijn hier uitgespreid.

Half 6. Rechter aehterpoot stijf in buigstand, alleen het voetgewricht is gedeeltelijk stijf; linker is nog slap in alle gewrichten. Beide voorpooten verstijfd. Kikker wordt nu geplaatst in omgeving van 15° Cels.

12 Febr. 9 uur a. m. Toestand nog evenals gisteravond om half 6. Van nu af temp. van 30° Cels.

12 uur. Linker aehterpoot begint stijf te worden in knie en heup; rechter voetgewrieht nog gedeeltelijk stijf.

1½ uur p. m. Reehteraehterpoot ook stijf in 't voetgewricht, geheele strekstand; linkerachterpoot in strekstand stijf in knie en heup, linkervoet is nog gedeeltelijk slap.

Va. *12 Febr. 9¾ uur.* Rechter dorsale wortel 8, 9 en 10 doorgesneden.

10 uur. Opstelling in voehtig kamertje bij 30° Cels.

1 uur. De linkerpoot begint op te trekken, de flexie in de heup en de dorsaalflexie van den voet nemen toe.

2 uur. Linkerheup sterk gefleeteerd, linkervoet sterk dorsaal geflecteerd, links versterkte weerstand bij het heffen. Reehterpoot nog slap.

4 uur. Linkerheup geheel stijf, knie en voet beginnen te verstijven. Rechteraehterpoot begint op te trekken.

6 uur. Rechterheup en -knie nu ook gedeeltelijk stijf, voet is nog slap. Linkeraehterpoot in strekstand met nog gedeeltelijk slappen voet, rechter in buighouding.

13 Febr. 10 uur a. m. Beide aehterpooten hangen in stijven strek- en abductiestand met uitgespreide zenuwvliezen.

Uit deze proeven, die ik nog ga voortzetten, blijkt duidelijk, dat doorsnijding van de bijbehoorende achterwortels een vertraging veroorzaakt van de lijkverstijving der spieren.

Hiermee is dus bewezen, dat de opvatting van HERMANN, die behelsde, dat de invloed van het centrale zenuwstelsel op het ontstaan der lijkverstijving zou tot stand komen door het afsterven der hoogere centra, waardoor impulsen naar de spier zouden toestreven, onjuist is. Immers bij mijn proefnemingen, waarin ik aan den éénen kant de achterwortels doorsneed, is de weg van het centrale zenuwstelsel naar de spieren nergens onderbroken; alleen de aanvoer van reflexprikkels (uit de proprioceptoren) is opgeheven. De bevordering der lijkverstijving is dus ook een reflectorisch proces.

Vragen we ons nu af, hoe we de beteekenis der tonische innervatie voor het spoedige tot stand komen der lijkverstijving moeten opvatten, dan stel ik mij het antwoord ongeveer als volgt voor.

Wij weten door FLETCHER en WINTERSTEIN, dat de onmisbare oorzaak van lijkverstijving te zoeken is in een chemischen toestand der spieren, welke door zuurstofgebrek ontstaat.

Deze „chemische toestand" zal wel afhangen van de aanwezigheid van stofwisselingsproducten. Welke deze zijn, is vooralsnog onbekend. Er zijn, meen ik, voldoende gronden om aan te nemen, dat het producten zijn van gedeeltelijke omzetting, want zuurstoftoevoer, die toch wel de stofwisseling bevordert, belet het ontstaan der lijkenstijfheid en verhooging van de temperatuur, die ook de omzetting ten goede komt, versnelt de lijkverstijving.

Deze twee gegevens kunnen we niet anders met elkaar in overeenstemming brengen, dan door aan te nemen, dat in het eerste geval de ruime zuurstoftoevoer de stofwisselingsprocessen tot hun normale einde doet verloopen, dus tot volledige oxydaties voert, waarbij dan de schadelijke tusschenproducten niet ontstaan of niet blijven bestaan. Aldus is het ook begrijpelijk, dat temperatuursverhooging de lijkenstijfheid zoo bevordert, omdat bij de dan nog sneller en intenser plaats vindende stofwisseling de zuurstofbehoefte resp. het zuurstoftekort zich nog sterker doet gevoelen.

Vergelijken we nu in dit verband de twee achterpooten van een kikker, waarbij aan den éénen kant de reflexprikkels voor den tonus niet meer kunnen toevloeien, dan heeft de ééne poot met ongeschonden reflexbaan spieren, die in tonus verkeeren, terwijl de tonus aan de andere zijde verdwenen is. De poot met spieren in tonus, die voor het onderhouden van dezen toestand meerdere stofwisseling noodig heeft, zal dus sneller en sterker ophooping vertoonen

van intermediaire stofwisselingsproducten dan de atonische poot, die niet zooveel behoefte heeft aan zuurstof door de geringere omzetting.

Aan de onontbeerlijke voorwaarde voor de verstijving n.l. de verstikking, voldoen de spieren, die in tonus verkeeren dus beter dan de atonische. Ook aan de 2de voorwaarde, n.l. de nerveuze beinvloeding, voldoet de poot met tonusspieren beter. Immers deze spieren krijgen voortdurend langs reflectorischen weg prikkels, terwijl de andere atonische poot deze prikkels niet deelachtig wordt. Het gevolg èn van den sterker veranderden chemischen toestand èn van de reflectorische beinvloeding is, dat de poot, waarvan de tonusreflexbaan ongeschonden is, eerder, verstijft dan de poot, waarvan deze reflexbaan onderbroken is ter plaatse van de achterwortels of bij de Rami communicantes. Wij moeten dus de lijkverstijving der skeletspieren beschouwen als een laatste vitale uiting der spieren onder den invloed der verstikking, terwijl prikkels, langs de tonusreflexbaan verloopend, dit proces bevorderen. Dat de lijkverstijving een laatste (tonische) contractie der spieren is, is daarom duidelijk, omdat de spieren, die in een zuurstofatmosfeer onprikkelbaar geworden zijn, niet meer kunnen verstijven en verkorten onder omstandigheden van verstikking.

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt een mededeeling aan van de Heeren J. Böeseken en W. D. Cohen getiteld: „*Over de reductie van aromatische ketonen*". II.

(Mede aangeboden door den Heer van Romburgh).

In onze vorige mededeeling over dit onderwerp [1]) hebben wij aangenomen, dat de reductie der ketonen steeds over het halve pinakonmolekuul gaat.

Zijn op de plaats, waar dat molekuuldeel ontstaat praktisch geen OH-ionen, dan polymeriseert het zich onmiddellijk tot pinakon.

Bij aanwezigheid van OH' werd echter steeds benzohydrol gevonden en de vraag werd opgeworpen, of dit door direkte reductie ontstond of door de omzetting van het eerstgevormde pinakon in benzophenon en benzhydrol door de OH-ionen.

Deze alternatieven kunnen weergegeven worden door de schema's:

$$(C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2COH \rightarrow (C_6H_5)_2CHOH \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$(C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2COH \rightarrow [(C_6H_5)_2COH]_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHOH + (C_6H_5)_2CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

[1]) Versl. Ak. v. Wet. **22**, 52 (1913).

Is het laatste het geval, dan moeten de pinakonen behoorende tot de ketonen, die in een neutraal of zeer zwak alkalisch medium veel hydrol geven, sneller door alkali in een mengsel van hydrol en keton omgezet worden, dan degene, behoorende tot ketonen, die onder gelijke omstandigheden weinig hydrol geven.

Het is zelfs te verwachten, dat de hydrolvorming en de splitsbaarheid van het pinakon door alkaliën streng parallel zullen verloopen.

Dit is nu inderdaad gebleken het geval te zijn. Naarmate de ontledingssnelheid van het pinakon door alkaliën grooter was, ontstond het in kleinere hoeveelheden bij de reductie met aluminiumamalgaam.

Hiermede is tevens bewezen, dat aan de grenslaag van het amalgaam een overmaat OH-ionen aanwezig is, die alleen toegankelijk is voor het pinakon op het oogenblik, dat het ontstaat. Stelt men pinakon nml. bloot aan de werking van aluminium-amalgaam en 80% alkohol, dan wordt dit zoo goed als niet aangegrepen, ook is de verhouding waarin pinakon en hydrol ontstaan bijna onafhankelijk van den duur der reductie. (Zie vor. Med. p. 54).

De verhouding van de hoeveelheden pinakon en benzhydrol, waarin deze bij de reductie van een 13-tal aromatische ketonen met aluminium-amalgaam ontstaan, is in de vorige mededeeling aangegeven (p. 59).

De ontledingssnelheid der pinakonen werd bepaald, door hoeveelheden van 0,5 gr. in een mengsel van 75 cc. aether en 5 cc. alkohol op te lossen en deze oplossing tot 105 cc. aan te vullen met alkoholische kali van resp. 0.42, 0.042 en 0.0042 *n*, zoodat de normaliteit der opl. 0.1, 0.01 en 0 001 *n* bedroeg.

Deze mengsels werden gedurende bepaalde tijden op 25° C. gehouden, daarna met koud water verdund, eenige malen met aether uitgeschud, de aetherische oplossingen snel ingedampt en de residus met 80% alkohol bij 25° gedigereerd op de wijze, zooals dit vroeger beschreven is (l. c. p. 53), ten einde de hoeveelheden onaangegrepen pinakon te leeren kennen.

Onderstaande tabel en grafische voorstellingen geven een overzicht der verkregen resultaten.

De nummers van de lijnen in de grafische voorstellingen behooren bij de nummers, waarmede de pinakonen in de tabel zijn aangeduid; de procenten naast of onder die nummers in de grafische voorstellingen geven de hoeveelheden pinakon aan, die uit de betreffende ketonen bij reductie met aluminium-amalgaam in 80% alkohol ontstaan.

Pinakon.	Alkoholaat concentratie, ongeveer.	Duur van inwerking in min.	Onaangetaste pinakon in mgr.
1) pinakon uit benzophenon.	0.1	120	0
"	0.01	15	370
"	0.01	30	270
"	0.01	60	60
"	0.001	15	500
"	0.001	30	498
"	0.001	60	488
2) pinakon uit 2. chloorbenzophen.	0.1	120	0
"	0.01	15	0
"	0.01	30	0
"	0.001	15	280
"	0.001	20	210
"	0.001	30	90
3) pinakon uit 3. chloorbenzophen.	0.001	15	0
"	0.001	25	0
4) pinakon uit 4. chloorbenzophen.	0.01	10	280
"	0.01	15	200
"	0.01	23	80
"	0.01	30	0
"	0.001	30	430
"	0.001	60	370
5) pinakon uit 4. broombenzophen.	0.01	10	270
"	0.01	15	190
"	0.01	30	0
"	0.001	30	440
"	0.001	60	380
6) pinakon uit 44' chloorbenzophen.	0.01	10	0
"	0.01	15	0
"	0.001	10	306
"	0.001	15	200
"	0.001	25	0
7) pinakon uit 4 methoxybenzophen.	0.01	15	440
"	0.01	30	390
"	0.01	60	270
"	0.001	30	niet aangetast.
"	0.001	60	
8) pinakon uit 4 methylbenzophen.	0.01	15	480
"	0.01	30	450
"	0.01	60	370
"	0.001	15	niet aangetast.
"	0.001	30	
"	0.001	60	
9) pinakon uit 44' dimethylbenzoph.	0.01	30	475
"	0.01	60	450
"	0.01	90	430
"	0.001	60	niet aangetast.
"	0.001	120	
"	0.1	90	0
10) pinakon uit 2' Cl 4 methylbenzoph.	0.01	10	260
"	0.01	15	180
"	0.01	30	0
"	0.001	30	430
"	0.001	60	370
11) pinakon uit 4' Cl 4 methylbenzoph.	0.001	15	0
"	0.001	25	0

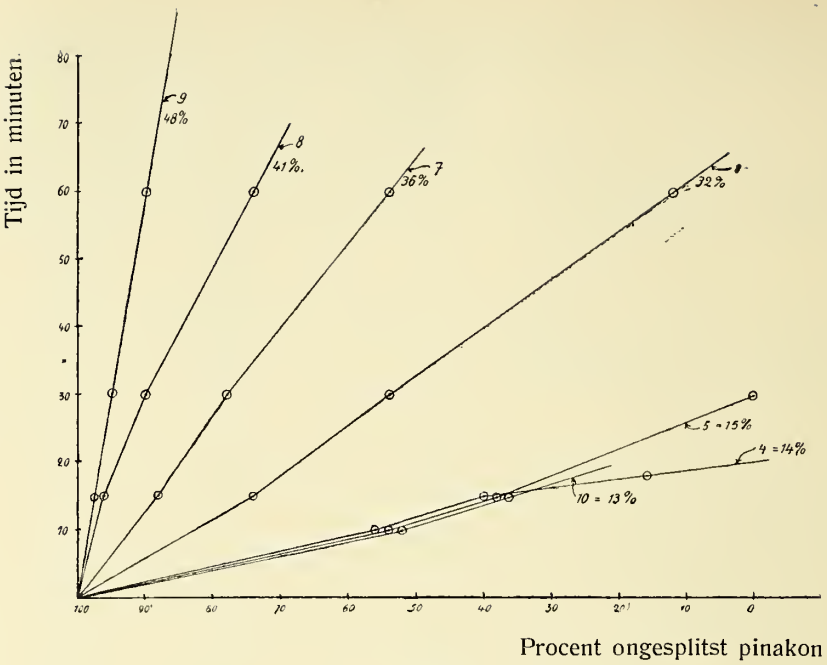


Fig. 1.

Ontleding der pinakonen in 0.01 *n* $NaOC_2H_5$.

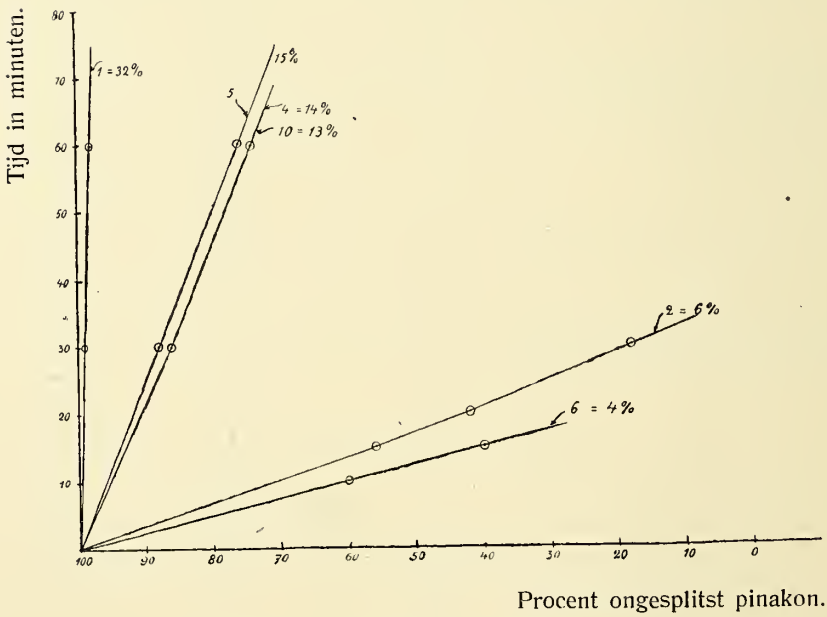


Fig. 2.

Ontleding der pinakonen in 0.001 *n* $NaOC_2H_5$.

Uit de grafische voorstelling der pinakonontleding, waarbij, zooals boven opgemerkt is, aangegeven zijn de procenten pinakon, die bij de reductie met aluminium-amalgaam gevormd worden, volgt, dat deze beide verschijnselen inderdaad volkomen parallel gaan.

Men krijgt den indruk, dat bij de reductie van het benzophenon en zijn afgeleiden alleen de zuurstof wordt aangegrepen en dat bij milde reductie er uitsluitend additie van een waterstof-atoom aan die zuurstof plaats vindt. Hetgeen er dan verder geschiedt, heeft met die reductie niets meer te maken.

Zijn er geen OH-ionen dan ontstaat pinakon [1]), zijn deze er wel, dan heeft er splitsing plaats in hydrol en keton, waarbij het laatste wederom door de waterstof kan worden aangegrepen. Worden de hydroxyl-ionen uitsluitend in de grenslaag aangetroffen, dan zullen wij een bepaalde verhouding van pinakon en hydrol verkrijgen, komen zij ook in voldoende concentratie in de oplossing voor, dan gaat alle keton in hydrol over.

Bij zeer heftige reductie, zooals bijv. met zinkamalgaam en sterk zoutzuur [2]) schijnt ook in de eerste plaats de zuurstof te worden aangegrepen, zij wordt er dan blijkbaar geheel afgerukt; het alsdan overblijvende molekuuldeel neemt nu echter ook waterstof op en gaat in de koolwaterstof over.

2. Het verloop der milde reductie is hiermede, tenminste voor zoover het zuiver aromatische ketonen betreft, in algemeene trekken verklaard.

Het hydrol is geen reductie-product; zijn vorming hangt af van de gemakkelijkheid, waarmede het pinakon zich splitst en deze wordt in sterke mate bevorderd door alkaliën.

Op deze werking van bases is nu intusschen een zeer helder licht geworpen door de onderzoekingen van W. Schenck, T. Weickel en A. Thal (B. **44**, 1183 (1911) en **46**, 2840 (1913). Hierbij werd aangetoond, dat pinakonen met de alkalimetalen verbindingen van de driewaardige koolstof, bijv. $(C_6H_5)_2COK$, vormen; wij zien, dat de middelste C—C-binding, die in de pinakonen toch al niet zeer stevig is, onder invloed van deze metalen nog veel losser wordt, zoodat de halve pinakon-molekulen onder invloed van het metaal-atoom inderdaad een vrij bestaan kunnen voeren.

In de betrekkelijk zwak alkalische oplossingen zal het niet zóó ver komen, maar hier kunnen die middelste koolstofatomen elkander loslaten tengevolge van een intramolekulaire atoomverschuiving :

[1]) Wij hebben een geheele reeks van ketonen in absoluten alkohol aan de werking van het licht blootgesteld en hierbij nooit een spoor hydrol verkregen.

[2]) E. Clemmensen, B. **46**, 1837, (1913).

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2\,C{-}O\cdots H \\ \quad\vdots \\ (C_6H_5)_2\,C{-}O\cdots H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2\,CO \\ (C_6H_5)_2\,CHOH \end{array}$$

waarbij de bewegelijke H-atomen een rol zullen spelen.

MONTAGNE [1]) heeft eenige jaren geleden gevonden, dat een aantal aromatische ketonen reeds door koken met alkoholische kali gereduceerd wordt; het is zeer goed mogelijk, dat de sterk alkalische reactie van het medium de affiniteit der keton-zuurstof voor de waterstof der alkoholmolekulen verhoogt, zoodat ook hier halve pinakonmolekulen

$$2\,(C_6H_5)_2\,C{-}O\cdots + C_2H_6O = C_2H_4O + 2\,(C_6H_5)_2\,OH \text{ enz.}$$

ontstaan [2]); de phase der geheele pinakon-molekulen wordt in dit geval zeer snel doorloopen.

Het spreekt vanzelf, dat deze krachtige affiniteitsinvloed van het medium op het zuurstofatoom ook hare werking op andere bindingen in het molekuul zal doen gelden, zoodat de geheele phenylgroep kan worden afgesplitst of halogeenatomen worden geactiveerd, gelijk MONTAGNE gevonden heeft, een werking, die ophoudt, resp. minder wordt, wanneer de geheele C = O-groep met waterstof is verzadigd.

Omgekeerd zal deze invloed zelve door den aard van de groepen in het keton worden gewijzigd en dit des te meer, naarmate het karakter dier groep meer van dat der waterstofatomen verschilt. Inderdaad heeft MONTAGNE geconstateerd, dat de aminobenzophenonen door sterke alkoholische kali absoluut niet worden aangegrepen.

3. Deze invloed der substituenten op de stabiliteit der middenstandige pinakon-C—C-binding ten opzichte van alkaliën kan nu uit onze metingen gemakkelijk worden afgeleid (zie grafische voorst. *A* en *B* en tabel).

Nemen wij het gewone benzpinakon (1) tot uitgangspunt, dan blijkt dat de methyl- (9 en 8) en de methoxylgroep (7) op de paraplaats het molekuul stabilizeeren, daarentegen maken de halogeenatomen de bedoelde binding losser en wel in de volgorde para (4), ortho (2) meta (tabel N°. 3). Het parastandige broomatoom (5) sluit zich bij het chlooratoom aan, ook is in het pinakon uit 4.4′ dichloorbenzophenon (6) de binding belangrijk losser dan in het pinakon uit 4 chloorbenzophenon.

Terwijl in het pinakon uit 2 Cl 4′-methylbenzophenon de beide

[1]) MONTAGNE, Recueil **27**, 327 (1908).

MONTAGNE en MOLL VAN CHARENTE, R. **31**, 298 (1912).

[2]) Wij kunnen dit ook als volgt uitdrukken: de door het alkali-metaal geactiveerde zuurstof onttrekt de waterstof aan de alkohol-molekulen.

invloeden elkander, gelijk verwacht kon worden, tegenwerken (10), schijnt in het pinakon uit 4 Cl 4′ methylbenzophenon (11) de methylgroep de losser makende werking van het chlooratoom onverwachts te versterken.

De door ons gevolgde methode geeft alzoo een weg aan om de werking van verschillende substituenten in een molekuul op een bepaalde binding van dat zelfde molekuul met elkander te vergelijken. Kiezen wij de ontledingssnelheid van één der pinakonen als eenheid, dan is de verhouding der ontledingssnelheden der andere pinakonen met deze eenheid de maat der relatieve stabiliteit.

Zoo verkrijgen wij voor de ontleding in 0.01 N. natriumalkoholaat:

voor 4.4.4′.4′. tetramethylpinakon (9) = 0.1
4.4′. dimethylpinakon (8) = 0.18
4.4′. dimethoxylpinakon (7) = 0.45
[pinakon (1) = 1.]
2.2′. diCl 4.4′. dimethyl „ (10) = 2.5
4,4′. dibroom „ (5) = 2.4
4.4′. dichloor „ (4) = 2.3

De aard der metingen brengt overigens mede, dat wij aan deze cijfers niet meer waarde kunnen hechten dan aan een benaderende schatting.

4. Over de relatieve reductie-snelheid der ketonen tot pinakonen zeggen ons deze proeven niets. Om hiervan iets te weten te komen moet men de verschillende ketonen onder gelijke omstandigheden liefst zoodanig reduceeren, dat er niets anders dan het pinakon ontstaat.

Dit kan nu bewerkt worden door de ketonen in absolunt-alkoholische oplossing te belichten, waarbij inderdaad een gladde overgang in pinakon en aldehyd plaats vindt [1]).

Daar het hier de activeering betreft van de C—O-binding, is het te verwachten, dat de relatieve grootte van den invloed der substituenten in de benzolkern een geheel andere volgorde zal aanwijzen dan bij de pinakonsplitsing. Wij komen hierop in een volgende mededeeling terug.

Delft, Februari 1914.

Labor. Org. Scheik.
der Technische Hoogeschool.

[1]) Dit was reeds lang geleden door Ciamician en Silber geconstateerd; wij hebben er in onze vorige mededeeling op gewezen, dat in dit neutrale of hoogstens zeer zwak zure medium geen overgang van pinakon in hydrol te verwachten is, en dat aldus het ontbreken van hydrol in dit geval wederom een bewijs is, dat de eigenlijke reductie niet verder gaat dan tot het halve pinakon-molekuul.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. v. d. Sande Bakhuyzen biedt aan een *Naschrift* op de mededeeling van den Heer J. E. de Vos van Steenwijk (**21**. 1513). *„Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich."*

(Mede aangeboden door den Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen).

Prof. Battermann en Prof. Ernest Brown hadden beiden de vriendelijkheid mij in brieven aan Prof. Bakhuyzen er opmerkzaam op te maken, dat de door mij aangehaalde theoretische waarde van den laatste voor de beweging van het maansperigaeum (p. 1529), welke ontleend was aan *Monthl. Not* **64** 532, niet geheel overeenkomt met zijne definitieve uitkomst, welke door hem medegedeeld werd in *Memoirs R. A. S.* **59**, 94 (vergel. ook *Monthl. Not.* **70**, 3). Rekent men nu wederom met de door mij aangenomen waarde voor de aardafplatting 1 : 297.5, dan wordt de theoretische uitkomst voor de siderische beweging voor 1850 **146435″16**, zoodat mijne uitkomst uit de waarnemingen nu nog slechts **0″15** grooter is, tegen te voren 0″26.

Men nadert dus reeds tot de grenzen, binnen welke dit verschil aan de onzekerheid in de waarnemingsuitkomsten zou kunnen toegeschreven worden. Toch komt het mij nu voor, dat het gevonden verschil, hoe klein het zij, nog eene nadere beschouwing verdient, en dit wel voornamelijk in verband met de waarde welke Newcomb, blijkens zijne onlangs verschenen laatste groote verhandeling, uit de lange reeks der door hem bewerkte sterbedekkingen voor de perigaeumbeweging afgeleid heeft. Hij vond nl. (p. 225) **146435″29 ± 0″02**, eene uitkomst dus, welke zeer nauwkeurig schijnt te zijn en welke bijna volkomen met de mijne overeenstemt.

Wij worden er zoo toe geleid, na te gaan in hoeverre kleine verschillen zouden kunnen geweten worden aan onjnistheden in de uit waarnemingen afgeleide grondslagen der theoretische berekening. Zulke onjuistheden zouden kunnen voorkomen in die gedeelten der perigaeumbeweging, welke afhangen van den vorm van aarde en maan. Laatstgenoemd gedeelte is zeer klein, doch ook waarschijnlijk zeer onzeker. Het moet berekend worden uit de libratieverschijnselen, en Brown vond uit de uitkomsten van Hayn daarvoor 0″03.

Veel grooter (6″4) is de invloed van de aardafplatting, of juister van het verschil tusschen polair en aequatoreaal traagheidsmoment der aarde, dat door betrekkingen, welke met het theorema van Clairaut in verband staan, kan afgeleid worden zoowel uit de uitkomsten van slingerbepalingen als uit die der graadmetingen. Op die

afleidingen kunnen intusschen aanmerkingen gemaakt worden, waarop ook Battermann wees. Toch zien wij, dat, wanneer uit de meest betrouwbare uitkomsten door beide klassen van waarnemingen in den laatsten tijd opgeleverd de aardafplatting afgeleid wordt, de beiderzijdsche uitkomsten goed met elkander overeenstemmen, en het zou dus hiernaar toch waarschijnlijk zijn, dat daaruit eene vrij juiste waarde voor het verschil der traagheidsmomenten en daarmede voor de constante der maansstoringen zal kunnen afgeleid worden. Uit de slingerbepalingen vond Helmert vóór eenige jaren 1 : 298.3, en nu onlangs leidden uit bepalingen in de Vereenigde Staten Hayford en Bowie 1 : 298.4 af[1]). Andererzijds vond Hayford uit zijne discussie van alle graadmetingen in Amerika 1 : 297.0, terwijl in Europa uit de Russisch-Scandinavische breedtegraadmeting 1 : 298.6 gevonden werd. Bij de Amerikaansche berekeningen was eene herleiding voor zoogenaamde isostatische dichtheidsverdeeling uitgevoerd.

Naar deze uitkomsten zou dus de door ons aangenomen waarde 1 : 297.5 eer te groot dan te klein schijnen te zijn. Nu is het echter opvallend, dat alle maansstoringen, welke uit den vorm der aarde voortvloeien, tot eene grootere waarde der afplatting zouden voeren. Er zijn onder deze storingen 4 die een eenigszins aanmerkelijk bedrag hebben:

1°. eene perigaeumbeweging;

2°. eene beweging van de knoopen;

3°. eene periodieke storing in de lengte;

4°. eene periodieke storing in de breedte.

Nu zou de 1°. naar onze uitkomst tot 1 : 294.3 voeren, naar die van Newcomb tot 1 : 294.6; de 2°. zou naar de uitkomst van Newcomb 1 : 294.3 opleveren en de 4°. naar Newcomb 1 : 293.7, terwijl de 3°, welke eene periode van 18 jaren heeft, wegens het bestaan der onverklaarde ongelijkheden van lange periode in de middelbare lengte, voor ons doel onbruikbaar is.

Zijn nu deze afwijkende uitkomsten als reëel te beschouwen, en zouden dus de metingen op aarde uitgevoerd toch niet tot eene juiste bepaling van het verschil der traagheidsmomenten voeren? Ook wegens de mogelijkheid, dat op de bewegingen van perigaeum en knoop nog andere omstandigheden invloed kunnen uitoefenen, zou zeker de periodieke breedtestoring, die eene maandelijksche periode

[1]) Eene verdeeling der 89 stations in 2 groepen, eene oostelijke en eene westelijke, voerde tot resp. 1 : 297.8 en 1 : 299.6; eene toevoeging tot alle 89 van 10 stations in Alaska gaf echter tot uitkomst 1 : 300.4.

heeft, de meeste kansen bieden hier uitsluitsel te geven, ware het niet dat eene fout in de aangenomen helling der ecliptica denzelfden invloed op de maansdeclinatie heeft. (Zie ook NEWCOMB's belangwekkend Addendum to Chapter XI, p. 226) [1]).

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens de Heeren A. SMITS, A. KETTNER en A. L. W. DE GEE een voorloopige mededeeling aan: *„Over het pyrophorisch verschijnsel bij metalen."*

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

In een vorige mededeeling [2]) is er op gewezen, dat het pyrophorisch verschijnsel wellicht hierdoor verklaard zou moeten worden, dat de bij reductie van bepaalde verbindingen verkregen metalen betrekkelijk ver van den innerlijken evenwichtstoestand zijn verwijderd, en, ten gevolge van een abnormaal groot gehalte van de eenvoudiger molecuulsoort, een abnormaal groot reactievermogen vertoonen.

De tot nu gangbare verklaring voor dit verschijnsel, dat algemeener is dan misschien bekend is, (het werd waargenomen bij Cu, Bi, Pb, Ni, Fe) schrijft het groote reactievermogen toe aan den zéér fijn verdeelden toestand; een verklaring dus, die volkomen analoog is aan die voor de zoogenaamde „chemische vlag" bij phosphorus.

Nu zou men ook nog aan de mogelijkheid kunnen denken, dat er bij het vrijmaken van het metaal een pyrophoor bijmengsel ontstaat, of dat de waterstof in het metaal eenigszins oplost of op het oppervlak wordt verdicht en een katalytischen invloed uitoefent.

Nu is echter gebleken, dat men pyrophoor ijzer verkrijgen kan door bij ± 350° verschillende ijzerverbindingen korten tijd in een waterstofstroom te verhitten. Dit gelukt met ferrooxalaat, ferrotartraat, ferrochloride en met de oxyden van ijzer, waaruit volgt, dat hier geen gemeenschappelijk bijmengsel behalve waterstof kan worden aangewezen, waaraan de pyrophorische eigenschap zou kunnen worden

---

[1]) Ik maak nog van deze gelegenheid gebruik om 3 drukfouten, welke in mijne mededeeling van April 1913 (**21**, 1513—1530) geslopen waren, te verbeteren.

Zij zijn:

p. 1523 4e kolom Bij 1862.5 staat + .030, m. z. + 0.30
„ „ „ 1900.5 „ — 6.67, „ — 0.67
p. 1527 tabel onderaan laatste kolom W—B
1e regel staat + 50, m. z. + 5°

[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. XXII, 642, 27 Dec. 1913.

toegeschreven. Nu bleek het echter, dat ook pyrophorisch ijzer kan worden verkregen door ijzeroxalaat te verhitten *zonder* overleiden van waterstof, waardoor dus aangetoond is, dat de waterstof het pyrophorisch verschijnsel zeker niet veroorzaakt [1]).

Om nu de onderstelling, door een van ons uitgesproken, te toetsen, werd in de eerste plaats nagegaan wat de invloed is van de temperatuur op het pyrophorisch verschijnsel. Dichtgesmolten glazen buizen met pyrophoor ijzer werden in een thermostaat gebracht, die op verschillende temperaturen, tusschen 250° en 340° werd geregeld. Na een zekeren tijd werden de buizen uit het bad genomen en opengemaakt om na te gaan of het ijzer nog steeds pyrophoor was. Het resultaat is weergegeven in de volgende tabel.

Duur van de verhitting	Temperatuur	Resultaat
een week	250°	nog pyrophoor
„ „	290°	niet meer pyrophoor
48 uur	310°	bijna niet meer pyrophoor
24 „	340°	niet meer pyrophoor

De pyrophorische eigenschap van ijzer verdwijnt dus bij verhitting op hoogere temperatuur. De snelheid, waarmede dit gebeurt, neemt sterk toe met de temperatuur. 310° is ongeveer de temperatuur, waarbij de omzetting in **48** uur bijna totaal heeft plaats gehad.

Dat bij deze temperatuur een samenballing van het poeder zou hebben plaats gegrepen en dat daardoor het pyrophorisch verschijnsel zou zijn verdwenen scheen vrijwel uitgesloten, en het was daarom van belang pogingen in het werk te stellen om na te gaan of de overgang *pyrophoor ijzer* → *niet-pyrophoor* ijzer met een volumverandering gepaard gaat, daar in dit geval een belangrijke steun aan de onderstelling van een inwendige transformatie gegeven zou kunnen worden.

In een speciaal daartoe geconstrueerden dilatometer werd nu Fe_2O_3 met waterstof gereduceerd, onder zoodanige omstandigheden (temp. en tijd), dat op grond van vooraf gedane proefnemingen het ijzer als stellig

---

[1]) Thiebault [Bull. Soc. Ch. de Paris (3) **31**, 135] vond dat bij verhitting van Bi-mellaat in vacuo pyrophoor Bi ontstaat; op dezelfde wijze werd door ons pyrophoor Bi verkregen uit het citraat.

pyrophoor mocht worden beschouwd. Vervolgens werd de toestel luchtledig gepompt en met kwik gevuld, dat aan de luchtpomp was uitgekookt [1]).

In verband met de proeven in toegesmolten glazen buizen was te verwachten, dat bij een verhitting gedurende één à twee dagen eerst in de buurt van 300° iets te zien zou kunnen zijn. In overeenstemming hiermede werd het volgende gevonden :

Temperatuur	Verhittingsduur	Verandering van stand van den kwikmeniscus
212°	54 uur	0 cm.
284°	22 „	+ 0,2 „
320°	48 „	+14 „ Bij voortzetting der verhitting trad geen voluumverandering meer op.[2])

Uit dit dilatometrische onderzoek bleek dus ten duidelijkste, dat juist in het temperatuurgebied, waar de pyrophorische eigenschap van het ijzer met zoodanige snelheid verdwijnt, dat het na ± 48 uur niet meer is te constateeren, een aanmerkelijke voluumvergrooting optreedt. Op grond van deze voorloopige proeven mag dus reeds als vaststaande worden beschouwd, dat de overgang van pyrophoor ijzer in gewoon ijzer met een voluumvergrooting gepaard gaat. De onderstelling, dat pyrophoor ijzer ijzer is, dat niet in innerlijk evenwicht verkeert, heeft hierdoor in hooge mate aan waarschijnlijkheid gewonnen. In een volgende mededeeling zal worden aangetoond, waarom pyrophoor ijzer niet opgevat moet worden als een nieuwe modificatie van ijzer.

Amsterdam, 27 Febr. 1914. *Anorganisch Chemisch Lab. der Universiteit.*

---

[1]) IJzer en kwik werden na afloop van de proef onderzocht, waarbij bleek, dat het kwik slechts uiterst geringe spoortjes ijzer bevatte en het ijzer volkomen vrij was van kwik.

[2]) Na afloop van deze proef bleek het ijzer niet meer pyrophoor te zijn.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens den Heer A. SMITS een mededeeling aan : „*Antwoord aan den Heer* COHEN *op zijn opmerkingen onder den titel van Allotropie en elektromotorisch Evenwicht.*" [1])

(Mede aangeboden door den heer HOLLEMAN).

De aanval van den Heer COHEN onder den titel „Allotropie en elektromotorisch Evenwicht" noopt mij het volgende mede te deelen.

Het schijnt, dat de Heer COHEN het alles behalve gepast vindt, dat ik het heb gewaagd een arbeidsveld te betreden, dat door hem reeds vroeger in meer dan één rede, brochure en tijdschrift als zijn onderzoekingsterrein was aangekondigd.

Deze daad, hoe onvergeeflijk zij ook in de oogen van den Heer COHEN schijnen moge, is echter alleszins rationeel te motiveeren ! Had ik geen kans gezien eenig nieuw licht in het verschijnsel der allotropie te ontsteken, ik zou er mij stellig niet mede hebben beziggehouden, daar het mij dan niet zóó zeer tot onderzoek zou hebben aangespoord, doch toen ik eenige jaren geleden tot de overtuiging kwam, dat het verschijnsel van *enantiotropie* en *monotropie* met de daarmede samenhangende verschijnselen onder een nieuw gezichtspunt waren saam te vatten, door aan te nemen, dat elke phase van een allotrope stof uit verschillende molecuulsoorten is opgebouwd, toen heb ik geen oogenblik getwijfeld, doch ben direct met mijn leerlingen begonnen de opgestelde theorie te toetsen. Dit is de reden, waarom ik in de laatste jaren het verschijnsel allotropie bestudeer en ik geloof niet, dat in deze door mij gevolgde gedragslijn iets ligt, wat ook maar in het minst bevreemding wekken kan.

Verder meent de Heer COHEN te moeten wijzen op den tot misverstand leidenden vorm, die mijn publicaties zouden kenmerken, hetgeen wederom zou blijken uit een zinsnede, voorkomende in mijn laatste mededeeling [2]), luidende : „*In verband met het voorgaande is het gewenscht er de aandacht op te vestigen, dat volgens deze beschouwingen het contact met de oplossing van een zout van het metaal versnellend werken moet op de innerlijke evenwichtsinstelling van het metaal.*"

De Heer COHEN heeft zich aan dezen zin geërgerd, omdat volgens hem hier door mij vergeten zou zijn te vermelden, dat dit feit reeds 15 jaren geleden door hem en VAN EIJK is gevonden en door hem daarop is verklaard.

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 31 Jan. 1914, 779.

[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. XXII 642, 27 Dec. 1913.

Deze uiting van den Heer COHEN is *bijzonder teekenend*, want ik geloof niet, dat hij op duidelijker wijze had kunnen doen uitkomen, dat de inhoud van mijn mededeeling; „De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische evenwichten" hem *volkomen* duister gebleven is.

De Heeren COHEN en VAN EIJK [1]) vonden, dat, wanneer men b.v. wit tin bij een temperatuur, onder het overgangspunt gelegen met een tin-oplossing in contact laat, de overgang van het metastabiele witte tin in het stabiele grauwe tin daardoor wordt versneld. De verklaring van den Heer COHEN [2]) is deze, dat wanneer eenmaal een spoortje grauw tin aanwezig is, door het verschil in „Lösungstension" van wit tin en grauw tin, het tin uit de oplossing in den grauwen toestand op het grauwe tin zal neerslaan, terwijl het witte tin in oplossing gaat. Het is dus duidelijk, dat dit alles handelt over de omzetting van de eene modificatie in de andere of van de eene vaste phase in de andere.

Mijn mededeeling handelt niet over de transformatie, die *tusschen* twee vaste phasen van een allotrope stof plaats heeft, doch over *de chemische omzetting, die volgens de theorie der allotropie tusschen de verschillende molecuulsoorten in elk der vaste phasen verloopen kan.*

In genoemde mededeeling wees ik er n.l. op, dat de zooeven aangeduide theorie zegt, dat een metaal, dat het verschijnsel van allotropie vertoont, verschillende molecuulsoorten zal bevatten. Om het geval zoo eenvoudig mogelijk voor te stellen nam ik aan, dat naast enkelvoudige moleculen M, dubbelmoleculen M_2 voorkomen. Wil het metaal zich nu gedragen als een stof van één komponent, dus unair, dan is het noodig, dat de verschillende molecuulsoorten in elk der phasen van het metaal met elkaar in evenwicht zijn, en daar het hier een evenwicht tusschen de molecuulsoorten van een zelfde stof geldt, wordt ter onderscheiding van andere evenwichten het woord „innerlijk evenwicht" gebruikt.

Tot heden is steeds aangenomen, dat een metaal slechts één soort ionen in oplossing zendt. In verband met het zooeven aangeduid innerlijk evenwicht in de homogene metaalphase komen wij echter tot de conclusie, dat het hier onderstelde metaal in een electrolyt gedompeld verschillende ionen soorten zal uitzenden, welke, als het ion per atoom bv. drie positieve ladingen draagt, de ionen $M^{\cdots}$ en $M_2^{:::}$ zullen zijn.

Evenals nu de moleculen M en M_2 in de homogene metaalphase

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 601 (1899).

[2]) „ „ „ „ „, 623 (1899).

in evenwicht kunnen zijn, zoo zal dit ook het geval zijn voor de ionen $M^{\cdots}$ en $M_2^{:::}$ en ook dit evenwicht kan men een innerlijk evenwicht noemen.

Nu heb ik er o. a. op gewezen, dat het metaal alleen dan in unair electromotorisch evenwicht kan zijn, wanneer de verschillende molecuulsoorten in het metaal, en de verschillende ionensoorten in den electrolyt, ieder voor zich, in innerlijk evenwicht verkeeren.

Het is te verwachten, dat bij de gewone temperatuur het innerlijke metaalionen-evenwicht zich snel instelt, terwijl het metaal op zich zelf, bij de gewone temperatuur niet, of slechts uiterst langzaam in den innerlijken evenwichtstoestand overgaat.

Wanneer men nu echter het metaal in contact brengt met een electrolyt, die de ionen van dit metaal bevat, dan zal, zooals ik heb aangetoond, het oppervlak van het metaal zich in innerlijk evenwicht stellen, doordat uit den electrolyt meer van die ionen als molecuul neerslaan, welke het metaal te weinig bevat, of doordat het metaal meer van die moleculen als ion in oplossing zendt, welke in het metaal een te groote concentratie bezitten. Beide processen, die afhankelijk van de samenstelling van het metaal, ook gelijktijdig kunnen verloopen, bewerken, dat de samenstelling van het oppervlak van het metaal gelijk wordt aan die, welke bij de gegeven temperatuur en druk met het innerlijk metaal-evenwicht overeenkomt. Bij de handhaving van dit evenwicht tusschen de moleculen M en M_2 zal nu, evenals bij het tot stand komen daarvan, de electrolyt, als tusschenschakel, een belangrijke rol vervullen.

Uit het voorgaande blijkt dus volkomen duidelijk, evenals uit mijn vorige mededeeling, dat de aangehaalde zinsnede betrekking heeft op de transformaties die optreden, wanneer een metaalphase, die buiten innerlijk evenwicht verkeert, in den evenwichtstoestand overgaat.

Ook daar waar ik het overgangspunt noem, wordt er gezegd: „Bij het overgangspunt zal de electrolyt, om de zooeven vermelde reden, het innerlijk evenwicht, zoowel in de metaalphase *e* als in de metaalphase *d* in sterke mate moeten bevorderen".

Het geval door den Heer Cohen bedoeld, den invloed van een electrolyt op de omzetting van de eene modificatie in de andere, heb ik dan ook tot heden *geheel buiten beschouwing* gelaten, en daar het niet bepaald doelmatig is de namen te noemen van hen, die zich met *andere* verschijnselen hebben bezig gehouden, was er voor den Heer Cohen in mijn vorige mededeeling geen plaats.

Dit zal echter wel het geval zijn, wanneer ik ook den door den Heer Cohen bedoelden invloed bespreek, waarbij blijken zal, dat

men juist door middel van de in mijn vorige mededeeling gegeven beschouwingen tot een dieper inzicht komt.

Wat nu ten slotte de motiveering van den aanval van den Heer COHEN betreft, welke volgens hem daarin gezocht moet worden, dat zoowel Nederlandsche als buitenlandsche vakgenooten in steeds sterker mate aanstoot zouden hebben genomen aan de gedragslijn door mij gevolgd, wil ik alleen dit opmerken, dat verschillende Nederlandsche collega's mij hun ingenomenheid met mijn werk hebben betuigd. En daar de Heer COHEN ook het Buitenland noemt, kan ik hieraan toevoegen, dat ik wel is waar met den Heer TAMMANN een polemiek heb gevoerd, waaruit dus blijkt, dat van dien kant, zooals ik trouwens verwacht had, oppositie is, doch daar staat tegenover, dat ik vóór en na deze polemiek uit Duitschland, Zweden, Engeland en Amerika van zéér bevoegde vakgenooten bewijzen van groote instemming met mijn beschouwingen heb ontvangen, in den vorm van brieven of van publicaties, die ik, indien dit wenschelijk mocht zijn, gaarne aan het Bestuur dezer Akademie ter inzage zenden wil.

Amsterdam, 22 Febr. 1914.

Scheikunde. — De Heer HOOGEWERFF biedt eene mededeeling aan van den Heer A. J. VAN PESKI: *„Over een nieuwe bereiding van carbonzuuranhydriden"*.

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT).

Door inwerking van zwavelzuuranhydride of rookend zwavelzuur op azijnzuur bij hoogere temperatuur is 't eerst door MELSENS sulfoazijnzuur verkregen (Ann. 52, pag. 276).

Dezelfde verbinding werd later door FRANCHIMONT bereid uit zwavelzuur en azijnzuuranhydride, waarbij de reactie eveneens bij hoogere temperatuur verloopt (Comptes Rendus 92, pag. 1054) Uitvoeriger Versl. en Meded. der Koninkl. Akad. van Wetensch. Afd. Natuurkunde 2de Reeks, Deel XVI 1881). Op analoge wijze werden door FRANCHIMONT e. a. hoogere sulfozuren bereid, b.v. sulfopropionzuur sulfo-isoboterzuur [1]) Aan de vorming van sulfoazijnzuur volgens de laatste methode werd reeds door FRANCHIMONT vermoed vooraf te gaan de vorming van acetylzwavelzuur. De juistheid van deze opvatting werd door STILLICH bewezen door de afscheiding van het acetyl zwavelzurezout van een organische base, verkregen bij het acetylee-

[1]) MOLL v. CHARANTE Recueil d. Tr. Ch. XXIV.

ren van nitroamidobenzyl-p-nitraniline met azijnzuuranhydride en zwavelzuur. (Ber. Chem. G. 38, pag. 1241).

Het is mij nu gelukt aan te toonen dat wanneer bij de inwerking van SO_3 op azijnzuur de temperatuur beneden 0° wordt gehouden, primair acetylzwavelzuur ontstaat, dat eerst bij hoogere temperatuur overgaat in sulfoazijnzuur. Het aldus bereide acetylzwavelzuur is volkomen gelijk met wat verkregen wordt door samenvoeging van azijnzuuranhydride en zwavelzuur bij een temperatuur onder 0°.

Het acetylzwavelzuur is in staat zouten te vormen, waarvan o a. het natriumzout bereid wordt door toevoeging van watervrij natriumacetaat aan acetylzwavelzuur, waarbij azijnzuur vrij komt. Gedurende deze reactie moet de temperatuur onder 0° gehouden worden. Dit natriumzout is onoplosbaar in azijnzuur en kan dus door filtratie afgescheiden en door uitwasschen, met b.v. drogen aether zuiver worden verkregen. Wordt het natriumzout verhit, hetzij voor zich of gesuspendeerd in een of andere vloeistof, b.v. azijnzuur of tolnol, dan ontleedt het blijkens quantitatief onderzoek in azijnzuuranhydride en natriumpyrosulfaat volgens de vergelijking

$$2\,CH_3COSO_4Na = (CH_3CO)_2O + Na_2S_2O_7$$

Verhit men echter het natriumzout met natriumacetaat in tegenwoordigheid van azijnzuur, dan vormt zich een dubbel zoo groote hoeveelheid azijnzuuranhydride :

$$CH_3COSO_4Na + CH_3COONa = (CH_3CO)_2O + Na_2SO_4.$$

Het gevormde anhydride kan door distillatie gewonnen worden, waarbij in 't eerste geval natriumpyrosulfaat en in het tweede geval natrinmsulfaat achterblijft. Het aldus verkregen natriumpyrosulfaat is zeer volumineus en geeft bij distillatie met azijnzuur en natriumacetaat weer azijnzuuranhydride. Koeling bij het samenvoegen der drie bestanddeelen is in dit geval niet noodig. Wordt het bovenvermelde natriumpyrosulfaat echter eerst gesmolten dan vindt eene aanzienlijk volumevermindering plaats en het is dan niet meer in staat tot de vorming van azijnzuuranhydride, evenmin als een op eene der bekende wijzen bereid natriumpyrosulfaat.

Bij de werking van natriumchloride op acetylzwavelzuur wordt acetylchloride gevormd. Op een aan de bereiding van acetylzwavelzuur uit azijnzuur en SO_3 anologe wijze werd bereid butyrylzwavelzuur en benzoylzwavelzuur, waaruit respectievelijk op overeenkomstige wijze boterzuuranhydride en benzoëzuuranhydride werden verkregen.

Geologie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: *„Over homoeogene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten."*

(Mede aangeboden door den Heer MARTIN).

Uit de studie der homoeogene insluitsels van effusiefgesteenten blijkt, welke dieptegesteenten uit het moedermagma kunnen kristalliseeren en aan welke differentiaties dit magma gedurende den opbouw van een bepaald vulkanisch complex onderhevig was, ook wanneer de effusieve equivalenten van bepaalde differentiatieproducten, die onder de insluitsels voorkomen, niet onder de vulkanische gesteenten van het complex bekend zijn. Verder toonen ze ons de kristallisatievoorwaarden van bepaalde mineralen, die uit een magma met een zekere chemische samenstelling slechts onder bepaalde omstandigheden kunnen worden gevormd [1]). Voor de bepaling van den onderlingen ouderdom van gesteenten van eenzelfde vulkanisch complex is de studie der insluitsels een belangrijk hulpmiddel, vooral bij de Indische vulkanen, die grootendeels zijn opgebouwd uit los gerold materiaal, terwijl natuurlijke ontblootingen slechts in gering aantal voorkomen.

Kawah Idjen.

De vulkanische producten van den Kawah Idjen [2]) bestaan in hoofdzaak uit asch en steenen, die ten deele tot een conglomeraat zijn verhard en in den steilen wand, die het kratermeer omgeeft, fraai zijn ontbloot. Iets boven de sluis der irrigatie, die bij hoogen waterstand het meer ontlast, begint een lavastroom, die den linkeroever der afwatering volgt. Langs de steile helling naar de sluis en in den lavastroom werden tijdens een kort bezoek in Augustus 1912 homoeogene en enallogene insluitsels verzameld. De omsluitende gesteenten zijn hypersteenaugietandesieten, waarin tegen een grijze tot grijszwarte glasrijke grondmassa talrijke lichtgekleurde fenokristen van plagioklaas afsteken. Onder het microscoop zien we in deze plagioklazen kernen van labradoor tot bytowniet en herhaalde afwisseling van basischer en zuurdere schalen; behalve lichtgroenen augiet, die soms is vertweelingd volgens (100) en hypersteen met een duidelijk pleochroisme in lichtgroene en lichtbruingele kleuren, zien we soms

[1]) A. LACROIX, Les enclaves des roches volcaniques Mâcon 1894. Id. La Montagne Pelée et ses éruptions, Paris. 1904.

[2]) R. D. M. VERBEEK en FENNEMA, Java en Madoera. I. p. 81. Amsterdam 1896.

ook kleine ertskristalletjes onder de fenokristen. De glasrijke grondmassa is ten deele ontglaasd en bevat plagioklaaslijstjes, kleine zuiltjes van augiet en hypersteen beide en ertskristalletjes.

De homoeogene insluitsels zijn ten deele holokristallijne micropyroxeendiorieten, ten deele onderscheiden ze zich van de omsluitende gesteenten slechts door de sterke toename der plagioklaas-, augiet-, hypersteen- en ertskristalletjes in de grondmassa, terwijl het glas slechts tusschen de kristallijne bestanddeelen geklemd voorkomt; ze vormden blijkbaar kristallijne gedeelten in het opstijgende magma, terwijl hun volledige kristallisatie gelijktijdig met die der omsluitende lava plaats vond. De microdiorieten zijn ten deele vrij ertsrijk en behooren dan tot een basischer splitsingsproduct dan de omsluitende lava. Bij uitzondering werd olivijn in geringe hoeveelheid onder de bestanddeelen dezer insluitsels aangetroffen, terwijl het in de onderzochte monsters der omsluitende pyroxeenandesieten geheel ontbreekt. Het voorkomen van olivijn wijst op splitsingsproducten van het gemeenschappelijke moedermagma, waarin dit mineraal kan kristalliseeren, welke splitsingsproducten ons door de olivijnhoudende pyroxeenandesieten en bazalten van vulkanen van hetzelfde complex (Merapi, Raoeng, Gd. Pondok, Koekoesan) bekend zijn [1]).

Goentoer.

Tijdens een bestijging van den Goentoer in April 1913 bleek een verspreide vegetatie reeds tot aan den top te zijn teruggekeerd, terwijl Verbeek op den, ook thans nog zeer weinig ingesneden, gladden kegel in Juli 1887 boven het niveau van 1000 M. geen spoor van vegetatie aantrof, De gesteenten van het Goentoercomplex zijn, voor zoover ze zijn onderzocht door Lorié, Behrens, Verbeek en mijzelven, hoofdzakelijk bazalten, die soms overgaan in olivijnhoudende andesieten, terwijl ook olivijnvrije andesieten voorkomen. De producten van het jongste eruptiepunt (de eigenlijke Goentoer), dat thans slechts aan de noordwestzijde het opstijgen van wat waterdamp en SO_2 vertoont, doch in de vorige eeuw herhaaldelijk hevig heeft gewerkt, bestaan uit lavastroomen en gruis of groote brokken van dikwijls zeer poreuze gesteenten, welke laatste het bovenste deel der lavastroomen geheel bedekken. Voor zoover ze zijn onderzocht, zijn het alle olivijnbazalten, doorgaans met talrijke fenokristen van plagioklaas, terwijl naast groenen augiet, soms ook hypersteen onder de fenokristen voorkomt.

De homoeogene insluitsels werden verzameld in poreuze brokken

[1]) R. D. M. Verbeek en Fennema, loc. cit.

langs de helling boven de warme bronnen van Tjipanas, dicht bij den kraterrand. In hoofdzaak zijn het vrij fijnkorrelige olivijngabbro's, die door hun lichtere kleur duidelijk tegen de donkere lava afsteken. Het olivijngehalte is wisselend, doch doorgaans aanzienlijk. Sommige der insluitsels bestaan uit basischen plagioklaas, groenen augiet, olivijn en magnetiet; de min of meer afgeronde olivijnkristallen worden dikwijls geheel door de augieten omsloten, terwijl deze laatste hoekig ten opzichte der plagioklazen zijn begrensd. Door het optreden van hypersteen onder de bestanddeelen, ontstaan overgangen naar eigenaardige insluitsels, waarin de augiet onder de samenstellende mineralen ontbreekt, terwijl in diens plaats een sterk, van bruinzwart tot bruinachtig geel, pleochroïtische amphibool en hypersteen beide voorkomen. De plagioklaas is ook in deze insluitsels ten opzichte van amphibool en hypersteen vrij goed idiomorph ontwikkeld, terwijl afgeronde en soms onregelmatig begrensde olivijnkristallen door amphibool en hypersteen geheel worden omsloten. Al deze gesteenten vertegenwoordigen verschillende dieptevormen der olivijnbazalten, de amphibool schijnt in de effusieve equivalenten te ontbreken en werd hierin, òf door andere kristallisatie-omstandigheden niet gevormd òf na kristallisatie weer volkomen geresorbeerd. Omgekeerd wijst de afgeronde vorm der olivijnkristallen met hun verbreide omranding door amphibool op een resorptie van het eerstgenoemde mineraal in de holokristallijne gesteenten. De augietvrije insluitsels vertoonen een zeldzame mineraalcombinatie door het ontbreken van monoklienen pyroxeen en door het aanwezig zijn van olivijn, welk mineraal als regel in amphiboolgabbro's en verwante gesteenten geheel ontbreekt.

Olivijnvrije insluitsels zijn de equivalenten van meer andesietische gesteenten, welke ons van andere gedeelten in het Goentoer-complex bekend zijn. In een dergelijk insluitsel werden herkend: plagioklaas, hypersteen en augiet beide, en magnetiet. De plagioklazen vormen doorgaans grootere, niet idiomorph begrensde, individuen, die kleine pyroxeenkristalletjes in zeer groot aantal poikilitisch omsluiten.

Krakatau.

Tijdens een bezoek aan Krakatau in het begin van Mei 1913, werden in een der bazaltische gangen, ten Westen van den grooten gang van hypersteenandesiet[1]), hoekige fragmenten verzameld van een lichtgekleurd fijn- tot middenkorrelig gesteente, dat mikroskopisch rijk bleek te zijn aan kwarts. Hoewel zure hypersteenandesieten de

[1]) R. D. M. Verbeek, Krakatau, II, p. 160. Batavia 1885.

eerste en de derde periode kenmerken, welke VERBEEK in de geschiedenis van den vulkaan onderscheidt, heeft de kwarts zich, onder de omstandigheden, waaronder deze gesteenten zijn gekristalliseerd, niet als zoodanig kunnen ontwikkelen en bevindt zich in virtueelen toestand in het glas der grondmassa.

De omsluitende bazalt bevat fenokristen van basischen plagioklaas en weinig olivijn in een glasrijke grondmassa met kristalletjes van zuurderen plagioklaas, augiet en erts. De holokristallijne insluitsels, waarvan de grootste afmeting 10 c.M. bereikt, bestaan uit sterk zonaire plagioklazen, kwarts (voor een groot deel in fijn granophyrische vergroeiing met veldspaat), verweerde donkere mineralen en erts. In de fijngranophyrische vergroeiingen kan ook kaliveldspaat aanwezig zijn. Het SiO_2 gehalte is wisselend, de chemische samenstelling van een der insluitsels blijkt uit onderstaande analyse (analyst F. G. MANNHARDT).

SiO_2	64,14
TiO_2	4,86
Al_2O_3	14,91
Fe_2O_3	3,41
FeO	3,64
CaO	5,69
MgO	0,82
Na_2O	1,67
K_2O	0,91
H_2O	0,68 [1])
Som	100,73

Bij berekening der analyse volgens het Amerikaansche systeem vindt men een opvallend hoog gehalte aan SiO_2, dat niet als silikaat is gebonden (ongeveer 38 %).

Uit het bovenstaande blijkt, dat de homoeogene insluitsels van den Kawah Idjen, naar hun chemische samenstelling, slechts weinig wisselende typen vertoonen; in verband daarmede loopt de chemische samenstelling der andesieten en bazalten van het Idjen complex slechts weinig uiteen [2]).

[1]) Gloeiverlies.

[2]) De bazalt van den lavastroom van den Merapi, die bij Batoe Dodol aan straat Bali in zee loopt, bevat volgens STÖBER 54 % SiO_2. twee pyroxeenandesieten van den Kawah Idjen bevatten 58 % en 60 % SiO_2, terwijl onder de gesteenten, die tijdens de Raoeng-eruptie van 1913 door mij op de noordelijke helling van den vulkaan, dicht bij den kraterand werden verzameld, amphiboolhypersteen-augietandesieten met 63 % SiO_2 voorkomen. Eveneens bezit de olivijnhoudende bazaltische asch der jongste Raoeng-eruptie een hoog SiO_2 gehalte (54 %).

Verschillende equivalenten der bazalten en equivalenten der andesietische gesteenten van den Goentoer in ruimeren zin, werden onder de homoeogene insluitsels der jongste eruptieproducten van den eigenlijken Goentoer aangetroffen.

De kwartshoudende insluitsels der bazalten van Krakatau illustreeren de aanwezigheid van virtueelen kwarts in de grondmassa van de hypersteen-andesieten der 1e periode en zouden tevens de eenige sporen der differentiatie in het moedermagma vóór de bazaltische erupties zijn, indien niet het grootste deel doch alle sporen der oudere zure erupties door instorting waren verdwenen.

De aanwezigheid van augietvrije plagioklaas-hypersteen-amphibool-olivijngesteenten als homoeogene insluitsels in de producten van den Goentoer, leert ons dat dergelijke mineraalcombinaties op grootere diepte uit een bazaltisch magma kunnen kristalliseeren.

Dat ook de kwartshoudende insluitsels van Krakatau tot de zeldzame mineraalcombinaties behooren, blijkt na berekening van den norm, daar tot den subrang (II. 3, 4, 3) volgens de door WASHINGTON berekende analysen, geen ander gesteente behoort.

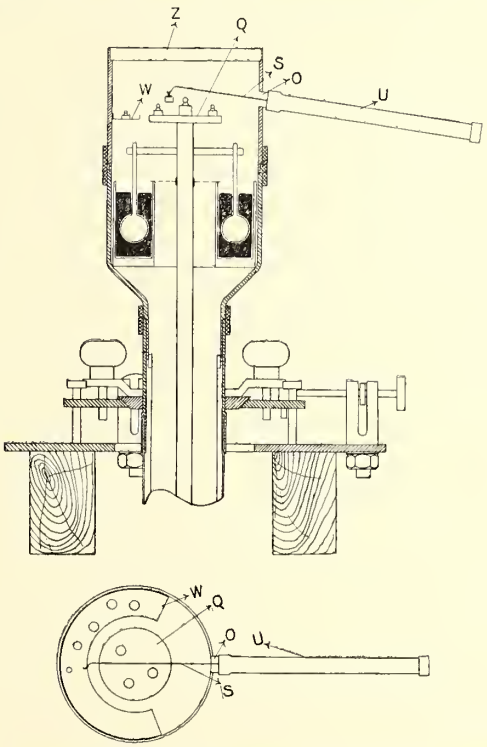
Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 139*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: E. OOSTERHUIS. „*Magnetische onderzoekingen.* XI. *Wijziging in den cryomagnetischen toestel van* KAMERLINGH ONNES *en* PERRIER."

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

Bij de in N°s. VI, VII en VIII dezer serie medegedeelde onderzoekingen omtrent het paramagnetisme bij lage temperaturen (Med. N°. 129*b*, 132*e*, 134*d*), werd gebruik gemaakt van een toestel, die in hoofdzaak dezelfde was als de door KAMERLINGH ONNES en PERRIER geconstrueerde, waarvan men in Meded. N°. 139*a* een uitvoerige beschrijving vindt. In één opzicht was echter eene wijziging in dien toestel aangebracht. Deze gewijzigde inrichting, welke in § 1 van Meded. N°. 129*b* reeds in 't kort vermeld werd, wordt hier meer uitvoerig beschreven. De kracht, welke de te onderzoeken stof in het proefbuisje ondervindt, wanneer deze in een niet-homogeen magneetveld wordt geplaatst, werd bij de door KAMERLINGH ONNES en PERRIER gebruikte inrichting gemeten door electromagnetische compensatie. In plaats van deze kan, wanneer het veld, waarover men beschikt, voldoende bestudeerd is, met voordeel gebruik gemaakt

worden van een compensatie met behulp van gewichten, waartoe het op den drager geplaatste schaaltje Q [1]) gelegenheid geeft.

Om het op- en afzetten der gewichtjes op het schaaltje te kunnen bewerkstelligen, terwijl de toestel luchtdicht gesloten moet blijven, dient de haak S. Men kan dezen door de opening O heen van buiten af bewegen. De caoutchoucslang U welke luchtdicht op het randje van de opening O bevestigd is, sluit eveneens luchtdicht op het uiteinde van den haak; haak en slang samen kunnen zoo voldoende vrij bewogen worden [2]) om de gewichten van het wandtafeltje W op te heffen en op het schaaltje te plaatsen, of omgekeerd. De glazen plaat Z veroorlooft deze manipulaties met het oog te volgen. Om platdrukken van de caoutchoucslang te voorkomen, wanneer er onderdruk in den toestel is, is in de slang een buigzame spiraal van ijzerdraad geschoven. Verder zij verwezen naar de figuren, waar het bovendeel van den toestel, zooals deze na de wijziging is geworden, in doorsnede en in bovenaanzicht is



[1]) Ook bij den in Meded. N°. 139a beschreven toestel is een schaaltje boven aan den drager bevestigd; de daarop geplaatste gewichten dienden echter niet voor de meting van krachten, maar alleen om met den opwaartschen druk van het bad bij benadering evenwicht te maken (zie § 3d van Meded. N°. 139a).

[2]) Vergelijk die op dergelijke wijze ingerichte roerinrichting voor cryostaten, Meded. N°. 83 § 4.

afgebeeld. Het benedendeel van den toestel is onveranderd gebleven [1]).

De hier beschreven inrichting heeft enkele voordeelen boven die met de electromagnetische compensatie. In de eerste plaats kan men er veel grooter krachten mee meten, en verder is de wijze van werken eenvoudiger, daar nu slechts één stroomsterkte (die van den electromagneet) behoeft afgelezen te worden, bij de vroegere inrichting drie. Hier staat echter tegenover, dat, terwijl men bij de vroegere inrichting den stroom door den electromagneet instelt op bepaalde vaste waarden, voor welke de bijbehoorende veldsterkten nauwkeurig gemeten zijn, men bij de gewijzigde inrichting het beste doet een bepaald gewicht op het schaaltje te plaatsen en den stroom door den electromagneet te regelen tot dit gewicht juist gecompenseerd wordt door de kracht welke de te onderzoeken stof door het magneetveld ondervindt. Daar de bij deze sterkte van den stroom behoorende veldsterkte nu door (graphische) interpolatie gevonden moet worden, is deze veldsterkte alleen dan zoo nauwkeurig bekend als bij de vroegere in Meded. N°. 139^a beschreven werkwijze, wanneer het veld voor tal van stroomsterkten nauwkeurig is bepaald. Wel is waar kan men bij de methode met de compensatie door gewichten ook wel werken met enkele bepaalde, nauwkeurig gemeten magneetvelden, wanneer men maar een voldoend aantal kleine gewichten in den toestel tot zijn beschikking heeft; maar op deze wijze werkend zou de eenvoudigheid der methode grootendeels weder verloren gaan.

Bij de bovenvermelde, volgens de methode der compensatie met gewichten verrichte onderzoekingen, was het veld van den electromagneet van Weiss voor verschillende stroomsterkten dan ook uitvoerig bestudeerd.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Med. N°. 139^c uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, Albert Perrier en H. Kamerlingh Onnes. *Magnetische onderzoekingen XII. De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee toestanden.*

(Aangeboden in de Zitting van 31 Januari 1914).

§ 1. *Inleiding.* Bij gelegenheid van een vorig onderzoek [2]) waren wij tot de overtuiging gekomen, dat de susceptibiliteit van zuurstof sprongsgewijze belangrijk kleiner wordt wanneer deze stof in den

[1]) De doorsnede-teekening van het bovendeel van den toestel is geteekend op dezelfde schaal als de figuur van Meded. N°. 139^a, en geeft derhalve, op deze gelegd, de volledige teekening van den toestel zooals die bij de onderzoekingen van Meded. N°. 129^b, 132^e en 134^d gebruikt is.

[2]) H. Kamerlingh Onnes en Albert Perrier, Leiden Comm. n°. 116 en 124^a.

vasten toestand overgaat. Hoe groot die sprong is, bleef onbeslist, omdat wij bij gebreke van een bad om de temperatuur waarbij deze overgang plaats grijpt standvastig te houden, onze gevolgtrekkingen hadden moeten maken op grond van wat bij eene geleidelijke verwarming, gedurende welke men de temperatuur slechts gebrekkig kon schatten, werd waargenomen. Een nader onderzoek was dus noodig. Buitendien waren wij bij eene herhaling van onze bepalingen op de moeilijkheid gestuit, dat wij eene andere waarde voor de susceptibiliteit van vaste zuurstof bij de temperatuur van vloeibare waterstof vonden dan bij onze eerste proeven, die volgens eene andere methode verricht waren. Ofschoon wij (Med. 124) meenden te mogen besluiten, dat wij eerst bij de laatst toegepaste methode tot betrouwbare uitkomsten waren gekomen en aan de eerstverkregene voorshands geen waarde behoefden te hechten, bleef het zeer wenschelijk de laatstverkregen getalwaarden door nieuwe metingen te bevestigen. Eindelijk waren wij bij onze waarnemingen nog tot eene tweede vraag gekomen, die opgelost diende te worden. Wij hadden nl. zie Med. n°. 122*a* Ztg. Versl. Mei 1911 gevonden gelijk later ook door WAHL[1]) is opgemerkt, dat de vaste zuurstof behalve in den blauwgrijzen ondoorzichtigen vorm, waarin hij gewoonlijk wordt waargenomen, nog in een anderen, doorzichtigen glasachtigen vorm voorkomt. Deze modificatie, is ook optisch zeer duidelijk van den vloeibaren toestand te onderscheiden. We waren tot het vermoeden gekomen, dat met den overgang van deze modificatie in den ondoorschijnenden toestand misschien een tweede sprong in magnetische eigenschappen na dien welke bij het bevriezen plaats greep, gepaard ging. Ook hieromtrent wenschten wij zekerheid te verkrijgen.

§ 2. *Inrichting der proeven.* Wat de magnetische bepalingen betreft hebben wij evenals bij vorige onderzoekingen gebruik gemaakt van de methode om de aantrekking te meten, die het magnetische veld uitoefent op een staafje van de te onderzoeken stof, dat loodrecht op het veld in het interferrum van een electromagneet is gebracht en daarin door een drager met areometer-inrichting zwevend wordt gehouden.

De meer bijzondere inrichting van den toestel was in hoofdzaak dezelfde als die bij onze proeven omtrent de vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof gebruikt is en van welke wij in de volgende Mededeeling (N°. 139*d*) eene uitvoerige beschrijving zullen geven. Wij hebben deze niet hier gegeven omdat het thans behan-

[1]) Zeitschrift für Physikal Chemie. Bd. 84 (1913).

delde onderzoek een veel meer voorloopig karakter heeft dan ons onderzoek over de mengsels, en verwijzen dus, wat de beschrijving

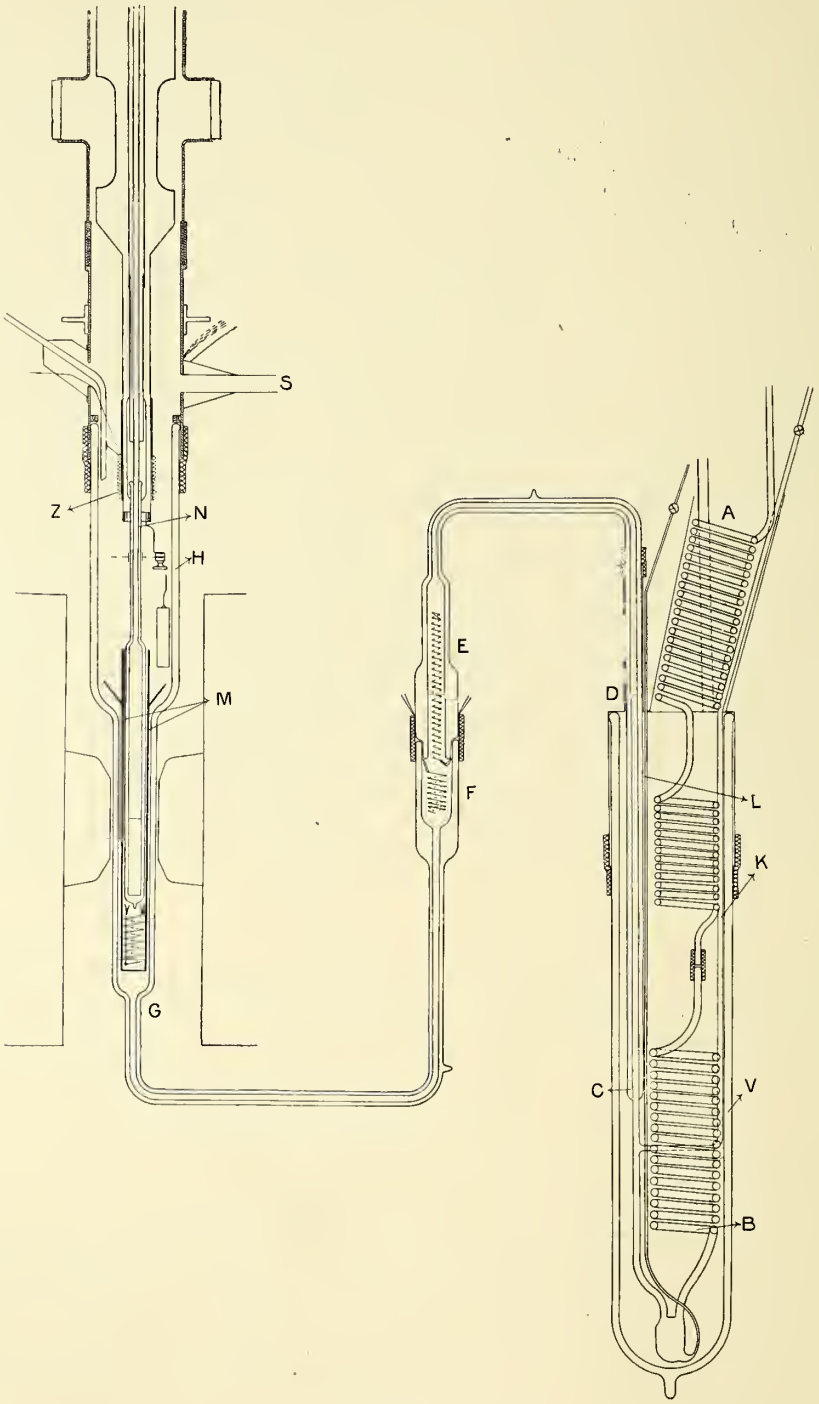


Fig. 1.

betreft in de eerste plaats daarheen, terwijl wij ons hier in hoofdzaak bepalen tot hetgeen bij de proeven over vaste zuurstof eigenaardig was. Vermelden wij wat de overeenkomst betreft nog, dat ook de wijze, waarop tijdelijk eene verbinding van den drager met de toestellen, uit welke men de zuurstof van buiten af toevoert, werd verkregen, dezelfde was als bij de proeven over de mengsels van zuurstof en stikstof. Bij de verdere beschrijving stellen wij ons voor, dat men de teekening van den toestel in fig. 1 voor zoover hij bij deze Mededeeling gegeven wordt als wijzigingsfiguur bij die van de volgende Mededeeling (139*d*) met deze laatste samen raadpleegt. De ontwikkeling van den daar beschreven toestel uit onzen oorspronkelijken toestel en de wijziging van Oosterhuis (Med. N°. 139*b*) valt bij vergelijking met Med. N°. 139*a* in het oog.

Wat het cryogene deel betreft, deed zich bij onze proeven in de eerste plaats eene moeilijkheid voor, in welke tot nog toe niet werd voorzien.

Er moest gemeten worden zoowel bij temperaturen tusschen het smeltpunt van zuurstof en het kookpunt van waterstof, als bij de temperaturen van vloeibare en vaste waterstof. Om dit te kunnen doen werd eene inrichting gemaakt, welke veroorlooft, behalve in een bad van onder verschillende drukkingen verdampende vloeibare waterstof ook te werken in een bad van waterstofgas, waarvan de temperatuur geregeld kan worden.

De inrichting bestaat in hoofdzaak uit een circulatie van waterstof. De waterstof, strijkt, na tot bij het kookpunt afgekoeld te zijn, voor dat zij met de proefvoorwerpen in aanraking komt, langs een verhittingsspiraal waarin Joulewarmte wordt opgewekt en wordt daarbij tot de gewenschte temperatuur verwarmd. De geheele waterstofcirculatie is zorgvuldig afgesloten van de buitenlucht. Uit een voorraadcylinder, waarin zich waterstof onder druk bevindt, stroomt het gas door de spiraal AB van koper bij A, van glas bij B, de glazen buis CDE, die van C af dubbelwandig en verzilverd en bij E verwijd is, naar de proefruimte in den cryostaat. Het treedt hierin binnen door de dubbel omgebogen, dubbelwandige buis FG, die de benedenwaartsche verlenging van het vacuumglas van den cryostaat vormt. Op den beschreven weg wordt het gas door vloeibare lucht voorgekoeld bij A, en verder eerst door den damp van waterstof en dan door vloeibare waterstof bij B afgekoeld. Bij E strijkt het gas langs een weerstandsthermometer, (zie vier meetdraden schematisch in de nabijheid van S aangegeven) bij F bevindt zich de verwarmingsdraad, bij G is beneden in de proefruimte een weerstandsthermometer aangebracht.

Met behulp van regelweerstanden wordt de stroom door den verwarmingsdraad zoo geregeld dat de gewenschte temperatuur in

de proefruimte bereikt wordt. Boven in de proefruimte bevindt zich de heliumthermometer H met staalcapillair (zie uittreden capillair schematisch nabij S aangegeven), die van onzen cryomagnetischen toestel in zijn gewonen vorm (Med. 139*a*) deel uitmaakt. Het gas stijgt dan verder op in het vacuumglas en ontwijkt langs S (wat de plaatsing betreft schematisch geteekend) naar den gazometer of naar de luchtpomp. De glazen buizen K en L dienen om ter plaatse waar zij in de hoofdbuis monden waterstof af te kunnen voeren. Van de verschillende hulpinrichtingen zij nog vermeld de dikwandige koperen buis M, die het proefbuisje omgeeft en dient om de temperatuur van het gas, die het omspoelt, overal gelijk te maken. Verder de verwarmingsdraad Z, welke dient om te voorkomen dat de toevoercapillair van het proefbuisje dicht vriest. Natuurlijk kan in den cryostaat ook op de gewone wijze vloeibare waterstof gebracht worden, om het proefbuisje in een bad van vloeibare waterstof te dompelen.

Het leverde vrij groote moeilijkheid op om een staaf vaste zuurstof van 5 à 6 cm. lengte te verkrijgen, die *volkomen dicht* was. Daar bij het bevriezen het volume van de zuurstof ongeveer $^1/_9$ inkrimpt bestaat er groote neiging om holten te vormen. Een homogeen staafje kan men alleen verkrijgen door de vloeistof in den cylindrischen vorm geleidelijk van *beneden af naar boven toe* te doen bevriezen. Zoodra immers zich vaste stof in den hals van het buisje afzet moeten er, daar de toevoer van vloeibare zuurstof wordt afgesneden, holten in de proefmassa ontstaan [1]). De moeilijkheid om een homogene dichte staaf te verkrijgen werd nog vergroot door de omstandigheid, dat het bevriezen bij de proeven moest geschieden binnen een verzilverd vacuumglas en het dus niet met het oog gevolgd kon worden.

Om een stap nader te komen tot de oplossing van dit vraagstuk, dat nog steeds moeilijkheden oplevert, hebben wij gebruik gemaakt van de mogelijkheid om het warmtegeleidingsvermogen van een dubbelwandig vacuumglas naar willekeur te regelen. Het proefbuisje, waarin de zuurstof bevroren wordt, is dubbelwandig genomen (niet verzilverd); er werd waterstof juist tot den (geringen) druk tusschen de wanden gelaten bij welken, volgens voorafgaande proeven met bevriezing in een doorzichtig bad, het bevriezingsproces zoo gunstig mogelijk plaats greep. Daarbij bleek het gunstig, dat er boven in het buisje latente warmte door de condensatie van gasvormige zuurstof, die

[1]) Op het bevriezen van zuurstof en het overgaan van de doorzichtige in de ondoorzichtige massa in elkaar, zal later worden teruggekomen. Er vormt zich bij afsluiting van toevoer van vloeibare zuurstof gewoonlijk een langgerekte holte, die bij verdere uitbreiding den vorm van een binnen een beperkte ruimte grillig opgewonden worm aanneemt. Dezelfde bevriezingswijze werd bij waterstof reeds in 1907 door Kamerlingh Onnes op het natuur- en geneesk. congres te Leiden gedemonstreerd.

men gedurende het bevriezen toevoerde, ontwikkeld werd. Wanneer een eens gevormd staafje weer voor een gedeelte smolt, was het moeilijk het in dichten toestand terug te krijgen. De dubbele wand van het proefbuisje is dus ook van voordeel wegens het uitwisschen van tijdelijke onregelmatigheden van temperatuur in het omgevende bad (damp of vloeistof).

Wat de doorschijnende modificatie betreft werd gevonden, dat het gebied er van zich niet verder dan 5 à 6 graden beneden het smeltpunt uitstrekt.

§ 3. *Uitkomsten.* De getallen in de volgende Tabel zijn gemiddelden. Om de uitkomsten in absolute maat uit te drukken zijn de velden in absolute maat gemeten, en de afmetingen der buisjes zorgvuldig bepaald. De buisjes waren van het symmetrische type, (zie Med. N°. 139*a* § 4) het benedendeel was luchtledig, zoodat er geenerlei correctie van het magnetisme van het bad of den wand noodig was. De gebruikte zuurstof bevatte niet meer dan 0,001 aan vreemde bijmengselen. De onmiddellijke uitkomst der waarnemingen is de susceptibiliteit K per volume-eenheid ; om de waarde van χ de specifieke susceptibiliteit (of specifieke magnetisatiecoefficient) te berekenen moet men de dichtheid, ϱ, kennen. Wij hebben daarvoor 1.44 aangenomen op grond van onze bepaling in 1910 en van eene nieuwe, thans verrichte, maar beide bepalingen kunnen slechts aanspraak maken op eene geringe nauwkeurigheid, zoodat de waarden van χ (en ook van K voor de ondoorzichtige modificatie indien het mocht blijken, dat daarin ontelbare fijn verdeelde spleetjes voorkomen), bij betere kennis van ϱ nieuw zullen moeten worden berekend.

De vier uitkomsten hebben betrekking op eenzelfde bevriezing.

TABEL.

Susceptibiliteit van vaste zuurstof.

bad	T	$K.10^6$	$\chi.10^6$ (ϱ=1.44)
H_2 vap.	43	166.1	115.3
	20.3	79.	54.9
H_2 liq.	17.3	77.3	53.7
	13.9	76.7	53.3

Een nieuwe bevriezing gaf twee waarden nabij 165.5. 10^{-6} (voor en na partieele smelting) voor nagenoeg dezelfde temperatuur (—230° C.). Deze waarde is echter minder te vertrouwen dan de in de Tabel opgenomene. Er stond ons slechts zeer weinig tijd voor ons samenwerken ten dienste en daaraan werd nog afbreuk gedaan doordat de toestel op enkele ondergeschikte punten nog iets te wenschen overliet. Zoo hebben wij ook niet de gelegenheid gehad rustig een temperatuur gelegen tusschen het smeltpunt en het overgangspunt van de doorzichtige in de ondoorzichtige modificatie na te gaan. Maar wij hadden het samen hervatten van het onderzoek na het vertrek van een van ons uit Leiden reeds twee jaar uitgesteld, en ook nu hebben wij in de eersten tijd geen gelegenheid het samen voort te zetten. Zoodat wij gemeend hebben te moeten publiceeren, wat nu althans reeds vast staat.

Dit is, naast de getalwaarden van onze tabel binnen de daarvoor aangegeven grens van nauwkeurigheid, dat de overgang van de doorschijnende modificatie van zuurstof in de ondoorschijnende, die bij —225° C. ongeveer plaats heeft, *niet vergezeld gaat van eene in 't oog vallende magnetische modificatie*, zoodat daarbij dan ook waarschijnlijk geen ingrijpende verandering in den moleculairen bouw plaats grijpt. Verder dat in het geheele gebied van het vriespunt der zuurstof tot — 240° C. ongeveer de susceptibiliteit belangrijk kleiner dan in den vloeistoftoestand is. Zij verandert in dit gebied weinig met de temperatuur, neemt echter bij het dalen daarvan iets toe. Dit schijnt in strijd met de veel kleinere waarde, die de tabel voor — 253° C. geeft, maar hier treedt een te voren nog niet opgemerkt verschijnsel tusschenbeide nl. dat bij ongeveer —240° C. de susceptibiliteit *sprongsgewijze tot op de helft ongeveer van hare waarde daalt.* De juiste waarde van de temperatuur moet nog nader bepaald worden, ook is nog niet uitgemaakt of de overgang werkelijk discontinu plaats grijpt dan wel binnen een zeer klein temperatuurgebied (1 à 2 graden) afloopt. De susceptibiliteit daalt bij dezen overgang tot ongeveer de waarden, die in het bad van vloeibare waterstof worden gevonden.

Men ziet dat deze laatste waarden *samenvallen met de uitkomsten van* 1911, altijd binnen de grenzen van nauwkeurigheid van de laatste. De uitkomsten van 1910 zijn daarmede, gelijk wij verwachten, veroordeeld, en de reden, waaraan wij de afwijking dier uitkomsten van die van 1910 hebben toegeschreven wint tevens aan waarschijnlijkheid.

Wat de verandering van de susceptibiliteit beneden — 253° C. met de temperatuur betreft, al is zij gering, zoo lijdt het toch geen twijfel dat zij eene vermindering is. Immers de waarnemingen veroorloven de susceptibiliteit bij verschillende temperaturen zonder tusschenkomst

van eenige correctie, (bij standvastige dichtheid) met elkaar te vergelijken. Wij hebben dus hier een nieuw voorbeeld van eene stof, die bij hoogere temperatuur de wet van Curie volgt en bij het naderen van het absolute nulpunt daarvan ten eenenmale af gaat wijken.

Daar de verhouding van de boven en beneden het transformatiepunt waargenomen susceptibiliteit

$$\lambda_1 = \frac{115.3}{54.9} = 2.10$$

is, wordt het aannemelijk, dat de juiste waarde van den sprong precies 2 is. Immers boven 20° K. moet de magnetisatie nog duidelijk toenemen.

Voor de verhouding van de susceptibiliteit van vloeibare zuurstof en van vaste zuurstof bij — 230° C. vinden wij

$$\lambda_2 = \frac{313.3}{115.3} = 2.72 .$$

Deze waarde is minder zeker dan die van λ_1, immers zij bevat in zich de onzekerheid omtrent de dichtheid van de vaste zuurstof en die omtrent de verandering van de susceptibiliteit tusschen — 218°.4 C. en — 230° C.

Wij waren door ons vorig onderzoek er toe gekomen een sprong van de susceptibiliteit tot op het vijfde à zesde deel van hare waarde tusschen den vloeibaren toestand en den vasten toestand bij waterstof temperaturen aan te nemen. Het blijkt nu dat sprongsgewijze vermindering tot dit bedrag in werkelijkheid bestaat, doch in tweeën plaats vindt, nl. eenmaal tot op $^1/_3$ bij het bevriezen, en vervolgens, nadat de susceptibiliteit weer toegenomen is, een tweede maal tot

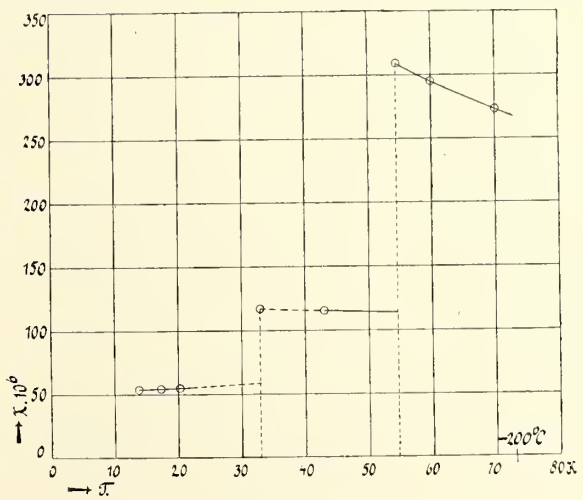


Fig. 2.

op $^1/_2$ bij het transformatiepunt bij — 240° C., waarna de susceptibiliteit verder afneemt. In bijgaande figuur 2 zijn onze uitkomsten samengevat.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 139*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: ALBERT PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES. „*Magnetische onderzoekingen.* XIII. *De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme.*"

(Aangeboden in de zitting van 31 Januari 1914.)

§ 1. *Inleiding.* In 1910 en 1911 hebben wij onderzoekingen over de susceptibiliteit van zuurstof bij zeer lage temperaturen gepubliceerd uit welke volgt, dat de specifieke susceptibiliteit van deze stof, die in den gastoestand boven 0° C. de wet van CURIE-LANGEVIN volgt, bij lage temperaturen in den vloeibaren toestand belangrijk van deze wet afwijkt en in den vasten toestand nog meer.

Later hebben wij dergelijke verschijnselen ook bij andere stoffen (paramagnetische zouten) waargenomen. De bedoelde (vaste) stoffen volgen de wet van CURIE bij de gewone temperatuur en ook nog bij temperaturen die niet te veel daar beneden liggen; wanneer echter de temperatuur daalt tot in de nabijheid van het kookpunt of van het vriespunt van waterstof [1]) wijken zij van die wet af *in verschillende mate, maar alle in den zin van eene vermindering van de susceptibiliteit.*

Wij meenen hier met een enkel woord aan sommige inzichten en beschouwingen, die ons bij de zooevengenoemde onderzoekingen geleid hebben, te moeten herinneren, ten einde het verband der vorige proeven onderling en met de thans te behandelen bepalingen te doen uitkomen en de bedoeling van de laatste in het licht te stellen.

Toen wij onze magnetische onderzoekingen bij lage temperaturen aanvingen (in 1908), stelden wij ons o.a. ten doel om de kort te voren gepubliceerde theorie van het paramagnetisme van LANGEVIN, welke tot de wet van CURIE voert, bij lage temperaturen te toetsen.

Uit dit gezichtspunt (gelijk trouwens ook uit andere, zie Med. No. 116, § 1) lag het voor de hand, dat wij ons in de eerste plaats met zuurstof bezig hielden. De afwijkingen, die wij bij de zuurstof vonden, deden, samen met wat de andere stoffen leerden, phenomenologisch eene wet van overeenstemmende toestanden voor de afwijkingen van de wet van CURIE vermoeden. Dit gaf wederom aanleiding tot de vraag hoe de theorie van LANGEVIN met het oog op de nieuwe verschijnselen zou moeten worden aangevuld. Onze

[1]) KAMERLINGH ONNES en PERRIER, Meded. No. 116, 122*a*, 124*a*.

aandacht viel in de eerste plaats op de mogelijkheid van polymerisatie, die bij de zuurstof als associatie zou optreden. Daar de associatie-graad van de vloeibare zuurstof bij verdunning met eene niet actieve stof gewijzigd zou moeten worden en de diamagnetische stikstof als zulk eene stof kan dienen, meenden wij (zie Med. No. 116, § 5) door proeven over mengsels met deze laatste stof te kunnen uitmaken of wij al of niet met polymerisatie te doen hadden.

Eene proef, met een minder geschikten toestel dan den thans gebruikten verricht, gaf een niet beslissende uitkomst en bracht ons zelfs op een dwaalspoor, daar zij ons geneigd deed blijven eene, van den afstand waarop de moleculen van elkander gebracht worden onafhankelijke verandering van de specifieke susceptibiliteit van de zuurstof met de temperatuur aan te nemen. Het bleef ons toen m. a. w. wel mogelijk schijnen, dat de specifieke susceptibiliteit van zuurstofdamp bij het kookpunt dezelfde zou zijn als die van vloeibare zuurstof, en gasvormige zuurstof bij deze temperatuur dus in dezelfde mate van de wet van Curie zou afwijken als vloeibare. Ons voornemen om spoedig nadere metingen met mengsels van zuurstof en stikstof te verrichten werd verijdeld door het vertrek van een van ons uit Leiden. Geruimen tijd bleef ons de gelegenheid ontbreken om onze proeven weder op te vatten.

Intusschen kwam het onderzoek van Kamerlingh Onnes en Oosterhuis weder het vermoeden wekken, dat de afstand van de moleculen van een paramagnetische stof wel degelijk op de afwijkingen van de wet van Curie van invloed is. Hun onderzoek omtrent zuurstof van honderd maal de normale dichtheid (Med. N°. 134*d* Zitt.Versl. April 1913) toonde meer bepaaldelijk aan, dat de susceptibiliteit voor gasvormige zuurstof, met behulp van de constante van Curie, die voor de gewone temperatuur geldt, tot — 130° C. kan worden voorgesteld, hetgeen wees op de mogelijkheid dat dit ook nog bij — 183° C. het geval zal zijn. Dit gaf nieuwen steun aan hetgeen aan het slot van hunne mededeelingen (Med. N°. 132*e* Zitt. Versl. Jan. 1913) werd aangevoerd, waar zij de wenschelijkheid van proeven, betreffende de vraag: of het brengen van de moleculen (of atomen) van een paramagnetische stof op grooteren afstand op zichzelf van invloed is op de afwijkingen van de wet van Curie [1]), betoogen en wijzen op het belang van de beoogde hervatting van onze proeven met vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof.

[1]) Laatstelijk is door Weiss (C. R. Dec. 1913) bij de afleiding van de afstandswet voor het moleculaire veld in ferromagnetische stoffen (verg. § 4 dezer mededeeling) op de beteekenis van onderzoekingen eener zelfde stof bij verschillende dichtheid gewezen. Zie ook Foëx Arch. d. Sc. phys. et natur. Geneve (4) XXXV. 1913.

Voor wij in den zomer van 1913 eindelijk tot deze proeven konden komen, was het belang er van nog om een nieuwe reden toegenomen. Naast de hypothesen, met welke reeds in de zooeven genoemde verhandeling rekening werd gehouden kwamen nu hypothesen [1]) van een ander type.

Bij de eerste raakt men niet aan de wet van aequipartitie, maar neemt men òf polymerisaties, gelijk de bovenvermelde, aan òf wel eene bijkomstige potentieele energie, een „moleculair veld", waarvan de grootte, behalve door het veld, door de mate van eenzijdigheid van de richting der magnetische assen van de moleculen bepaald wordt (Weiss en Foëx, Kamerlingh Onnes en Oosterhuis). [2]) Bij het nieuwe type (Oosterhuis, Keesom) onderstelt men daarentegen eene energieverdeeling, die volgens de leer der quanten bepaald wordt.

Bij den uitersten vorm van dit type voert men geen andere onderstellingen dan die der quantenleer in. Er is natuurlijk plaats voor overgangsvormen tusschen dezen uitersten vorm en het andere type van opvattingen. Men verkrijgt deze door naast de energieverdeeling volgens de quantenleer ook nog polymerisaties of een moleculair veld aan te nemen.

Het is nu niet alleen voor het magnetisme, maar ook voor de leer van de moleculaire werkingen in het algemeen van belang om door proeven tusschen de twee verschillende typen van hypothesen te beslissen. In de allereerste plaats zijn daarvoor proeven noodig waarbij de paramagnetische moleculen op verschillende afstanden worden gebracht. Immers wanneer de straks vermelde vraag in ontkennenden zin moest worden beantwoord en de susceptibiliteit per molecuul dezelfde bleef op welken afstand van elkaar de moleculen zich ook bevinden, dan zouden daarmede alle hypothesen van de

---

[1]) Evenals gedeeltelijk bij het opstellen van de hypothesen van de eerste soort het geval is geweest, waren onze vroegere magnetische onderzoekingen ook mede aanleiding voor het opstellen van de hypothesen van de tweede soort.

[2]) De hypothese, dat het resulteerend magnetisch moment van het molecuul verandert, kan op tweeërlei wijze worden ingevoerd. In de eerste plaats op de boven reeds aangehaalde wijze door polymerisaties aan te nemen. In de tweede plaats door te onderstellen, dat de veranderingen uitsluitend binnen het molecuul zelf plaats vinden. Door continue verandering van deze soort kan men natuurlijk elke afwijking van de wet van Curie verklaren. Er kan dan echter van beslissing tusschen de bovengenoemde typen van theoriën geen sprake zijn Trouwens de bedoelde onderstelling schijnt reeds daarom minder aannemelijk, omdat in de gevallen, waarin Weiss er toe geleid werd eene verandering van het moleculair moment aan te nemen, dit steeds eene discontinue (door verandering van het aantal magnetonen) en bij alle moleculen tegelijk plaatsgrijpende wijziging was, terwijl het moment dan verder binnen een bepaald temperatuurgebied geen verandering onderging.

eerste soort (onderlinge werkingen) van zelf vervallen. De metingen, die dit mochten bewijzen zouden een experimentum crucis vormen.

Onder de proeven over den invloed van den afstand der moleculen op de afwijkingen van de wet van CURIE komt aan bepalingen van de susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof een eerste plaats toe. De vloeibare (paramagnetische) zuurstof oefent op de vloeibare (diamagnetische) stikstof geenerlei chemische werking uit; de beide stoffen zijn in alle verhoudingen mengbaar, zoodat men den afstand der paramagnetische zuurstofmoleculen naar willekeur kan doen toenemen; hare mengsels zijn verder tot op zeer lage temperatuur vloeibaar, wat in 't bijzonder van belang is, wanneer de theorie der quanta moet worden toegepast. Proeven met deze mengsels beloofden dus een duidelijker en meer onmiddellijke uitspraak, dan die met kristallen en oplossingen van chemische verbindingen in verschillende mate van verdunning [1]). Met het thans voltooide onderzoek hebben wij niet anders dan een eerste verkenning van het moeilijke gebied kunnen beoogen.

Wij betuigen hier onzen hartelijken dank aan den Heer Dr. OOSTERHUIS, die tot het welslagen van ons werk krachtig heeft bijgedragen door het veld dat bij onze proeven diende met groote zorg uit te meten en door eenige susceptibiliteitsbepalingen, aan welke twijfel rees, te herhalen. Zijne metingen stelden ons in staat belangrijke verbeteringen in onze uitkomsten aan te brengen.

§ 2. *Methode.* De metingen zijn verricht volgens de attractiemethode met een verticalen cylinder van de te onderzoeken stof. Een der uiteinden van den cylinder bevindt zich in het midden van het interferrum van een electromagneet. Evenals in den tevoren door ons geconstrueerden toestel [2]), werd de cylinder bevestigd aan een verticaal geleidenden drager en werden de krachten volgens eene nulmethode gemeten; hierbij werd de door OOSTERHUIS [3]) aangebrachte wijziging benut, de door den electromagneet gevoerde stroom werd namelijk geregeld, en dus het veld ingesteld, totdat evenwicht met gemerkte gewichten verkregen was.

---

[1]) Wat deze betreft, zij opgemerkt, dat de belangrijke onderzoekingen van CABRERA en MOLES (Arch. d. Genève (4) XXXV, Mei 1913) over oplossingen van ijzerzouten van *scheikundigen* aard zijn, en uitgaan van de geldigheid van de wet van CURIE. Hun doel is dus een geheel ander dan het onze, waarbij het er op aankomt den invloed van den afstand der moleculen van een *scheikundige grondstof* opgelost in een andere *grondstof* op eene temperatuurfunctie na te gaan.

[2]) Zie H. KAMERLINGH ONNES en ALB. PERRIER, Meded. No. 139*a*.

[3]) E. OOSTERHUIS, Meded. N°. 139*b*.

Is dus het magnetische deel der experimenten nagenoeg gelijk aan dat van de vorige, de vervaardiging van het eigenlijke proeflichaam vereischte een aantal bijzondere toestellen en voorzorgen. Men moet nl. een homogeen mengsel in willekeurig te kiezen en bekende verhouding bereiden van twee stoffen, die bij gewone temperatuur gasvormig zijn en in het proefbuisje tot condensatie komen.

Het bewegelijke systeem moet allereerst door het gesloten omhulsel van het cryomagnetische apparaat (zie de beschrijving loc. cit.) heen met den toestel voor de menging en afmeting der gassen in verbinding gesteld kunnen worden. Daartoe is de glazen buis A (zie fig. 1) die het centrale deel van den drager vormt, bij B driemaal rechthoekig omgebogen; zij draagt verder een horizontale kraan C en eindigt in een horizontaal slijpstuk D waarin het geslepen uiteinde van de buis E, die naar buiten uitkomt, past. Deze buis is in eene luchtdichte, doch rekbare caoutchouc omhulling opgesloten en kan van buiten af over ongeveer twee centimeters worden teruggetrokken en in dezen nieuwen stand vastgezet; aldus kan men de verbinding met den drager bewerkstelligen of dezen *geheel vrij* maken zonder het hulsel te openen. De kraan C kan eveneens van buiten af bediend worden met behulp van eene analoge inrichting F.

De voorwaarde dat het mengsel homogeen moet zijn vereischt krachtig roeren binnen in de proefbuis (den cylinder R beneden aan het einde van den drager) zelf; immers zelfs wanneer het mengsel homogeen is in den gastoestand, zal de gemakkelijker condenseerende zuurstof zich bij voorkeur beneden in den drager verzamelen; het vraagstuk is opgelost met behulp van een roerder bestaande uit een zeer lange en dunne glascapillair G, die beneden in een klein schijfje H (den eigenlijken roerder) eindigt, en die boven een klein stukje ijzer (K) draagt; het geheel kan over een afstand gelijk aan de hoogte van de proefbuis op en neer bewogen worden. Deze beweging wordt bewerkstelligd door middel van de aantrekking van een electromagneet I op het stukje ijzer K; de electromagneet wordt van buiten af bewogen met behulp van twee bronzen bandjes L, die over de katrolletjes N loopen en zonder wrijving door den wand heengaan om in twee rekbare omhulsels analoog aan F en E te eindigen. Deze ophangdraden, die tegelijk tot stroomtoe- en afvoer van den electromagneet dienen, worden met de hand bewogen.

De drager is bij B voorzien van een stopje, dat als veiligheidsklep dient ten einde te vermijden dat een toevallige overdruk binnen den drager tijdens de metingen, d. i. bij gesloten kraan, den drager zou doen uiteenspringen.

De voorbereidende werkzaamheden van eene serie metingen ge-

schieden in deze volgorde: als het omhulsel hermetisch dicht is, plaatst men op de plaat Q boven aan den drager eene belasting, die voldoende is om den drager in zijn laagsten stand te brengen; de verbinding met de buis E kan dan bewerkstelligd worden, de kraan C wordt daarna geopend en de gassen, die de drager mogelijkerwijze bevat, weggepompt. Vervolgens wordt het cryogene bad (van zuivere vloeibare stikstof) in orde gebracht, en de temperatuur door verlaging van den druk eenige graden beneden het kookpunt gebracht. Eindelijk kan in den drager eerst de gewenschte hoeveelheid *zuivere* zuurstof, die tevoren in een volumenometer, gelijkende op een Töpler-pomp, is afgemeten, verdicht worden, vervolgens met behulp van denzelfden toestel de hoeveelheid zuivere stikstof benoodigd om de proefbuis R geheel te vullen. Daarna sluit men C, maakt men D los, trekt men de gastoevoerbuis achternit en neemt men de overbelasting weg; de drager is dan vrij en volkomen afgesloten van den damp van het bad. Terwijl dan het bad op atmosferischen druk en op gelijkmatige temperatuur gebracht wordt, wat door den pomproerder P [1]), die eene verticale circulatie van het geheele bad tot stand brengt, bevorderd wordt, stelt men den electromagneet, die dient tot het dooreenroeren van het mengsel, in werking, en wel totdat de magnetische aantrekking, die van tijd tot tijd gemeten wordt, eene standvastige waarde aanneemt.

De vraag, welke de samenstelling van het mengsel is, verdient bijzonder de aandacht; in de buis wordt eene *gegeven gewichtshoeveelheid* zuurstof gebracht, deze verdeelt zich over een gegeven volume, dat door de calibratie van de proefbuis bekend is. Onmiddellijk experimenteel gegeven is dus de gewichtshoeveelheid zuurstof per cm^3, de concentratie, welke grootheid ook uit magnetisch oogpunt het meest belangrijk is, daar de meting allereerst oplevert de susceptibiliteit van het mengsel en de concentratie toelaat daaruit onmiddellijk af te leiden de specifieke magnetisatie die aan de zuurstof alleen toe te schrijven is. Wij hebben om het ledig veroorzaakt door de contractie van het mengsel bij elke verlaging van de temperatuur aan te vullen, telkens *zuivere stikstof* toegevoegd (waarna natuurlijk geroerd werd); immers ons doel was het onderzoek van den invloed van den gemiddelden *afstand* der paramagnetische moleculen op de magnetisatie en het boven beschreven procédé komt blijkbaar neer op de bepaling van de verandering der magnetisatie met de temperatuur voor ieder mengsel bij *constanten afstand* der zuurstofmoleculen.

---

[1]) Zie H. Kamerlingh Onnes, Meded. No. 123, § 2.

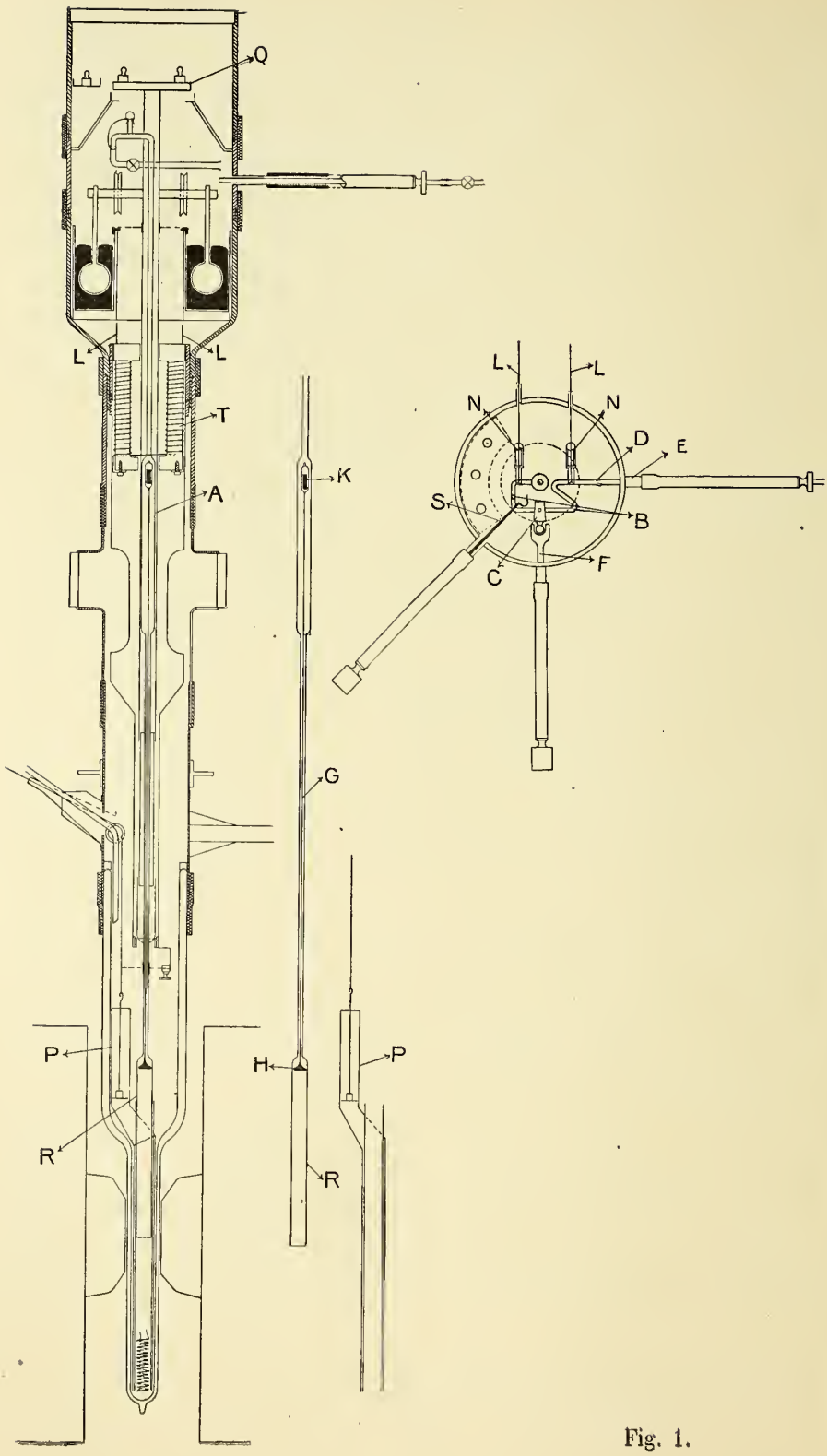


Fig. 1.

Na de metingen werden de verdampingsproducten opgevangen en met pyrogallol geanalyseerd. Deze analyse geeft eene nuttige controle, maar kan geen aanspraak op groote nauwkeurigheid maken, want de vergelijking met de synthese veronderstelt de kennis van de totale hoeveelheid gecondenseerde stikstof (daaronder begrepen de bij de metingen toegevoegde hoeveelheden), welke hoeveelheid om verschillende redenen eenigermate onzeker is. Verder is het daartoe noodig dat de verdampingsproducten zeer volledig verzameld worden, want aan de laatst verdampte komt, als zijnde bijna zuivere zuurstof, een aanzienlijk gewicht toe. Anderzijds merken we op dat de afleiding van de concentratie (zie boven) uit de synthese slechts de nauwkeurige kennis van de *gewichtshoeveelheid zuurstof* onderstelt en niet die van de stikstof, en dus op een grootere zekerheid kan aanspraak maken.

De susceptibiliteiten zijn in absolute eenheden uitgedrukt door vergelijking met die van zuivere vloeibare zuurstof, welke vroeger in absolute waarde volgens de opstijgingsmethode gemeten zijn [1]; deze calibratie komt eenvoudig hierop neer dat men eene serie metingen doet in gelijke omstandigheden als de vorige doch met zuivere zuurstof in plaats van met de mengsels. Bovendien voerde eene berekening der absolute waarden gebaseerd op de waarden van het veld, na de metingen te Leiden bepaald door Dr. Oosterhuis, tot uitkomsten, die ruim binnen den nauwkeurigheidsgraad der proeven met de vroeger verkregene overeenstemmen. Aangebracht werden verder de magnetische correcties noodig voor het glas van den drager en voor de stikstof, zoowel van het bad als van het mengsel [2].

§ 3. *Conclusies en experimenteele resultaten.* De gemiddelde numerieke gegevens der metingen zijn medegedeeld in tabel I, waar χ de magnetisatie van 1 gram zuurstof in elk van de mengsels of in de zuivere zuurstof beteekent; wat deze laatste betreft zijn het waarden berekend op grond van onze metingen in 1910 (Meded. No. 116); ϱ is in ieder geval de gewichtshoeveelheid zuurstof per cM^3. (concentratie), λ de benaderde verhouding tusschen die gewichtshoeveelheid en de overeenkomstige in de zuivere vloeistof; λ geeft

---

[1] Kamerlingh Onnes en Perrier, Meded. No. 116. Vergelijk noot 1 p. 1023.

[2] Deze correcties moeten zelfs bij eene zuiver relatieve meting aangebracht worden daar zij geenszins evenredig zijn aan de susceptibiliteit van het proefvoorwerp als geheel genomen.

eenigermate de verdunning aan (alleen bij benadering omdat bij de gevolgde methode λ met de temperatuur verandert) [1]).

TABEL I.

Magnetisatie-coefficienten van zuurstof. (77.°4 K—64.°2 K)

	ϱ		(p = atm. druk) t	(p = atm. druk) $\chi . 10^6$	(p = 300 mm.) t	(p = 300 mm.) $\chi . 10^6$	(p = 100 mm.) t	(p = 100 mm.) $\chi . 10^6$
Vloeibare zuurstof zuiver	1.204		—195°.65	259.6				
	1.235				— 202°.2_3	271.4		
	1.267						—208°.8_4	284.9
Mengsel I	1.745_8	$\frac{3}{5}$	—195°.65	294.5	—202°.2_3	314.5	—208.8_4	336.5
Mengsel II	0.401_0	$\frac{1}{3}$	.79	336.7	„	359.6	„	390.6
Mengsel III	0.230_4	$\frac{2}{11}$	.60	363.8	„	393.0	„	[423.5]
Mengsel IV	0.138_0	$\frac{1}{9}$	.65	383.6	—202°.2_3	420.4	„	459.8
Mengsel V	0.080_1	$\frac{1}{15}$	—195°.80	395.8	—	—	—208.8_4	472.0
geextrapoleerd volgens $\chi = \frac{0.03097}{T}$ (Weiss en Piccard bij 20° C.)			—195°.65	400.0	—202°.2_3	437.2	—208°.8_4	482.2

Uit tabel I blijkt onmiddellijk dit qualitatieve resultaat: *De specifieke magnetisatiecoefficient van zuurstof wordt belangrijk grooter naarmate de concentratie afneemt, d. w. z. dat aan den additiviteitsregel bij vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof volstrekt niet voldaan wordt.* Uit een iets meer aandachtige beschouwing en de vergelijking met de laatste rij van de tabel blijkt vervolgens, dat *bij toenemende verdunning de magnetisatie-coefficient nadert tot de waarden, die voldoen aan de omgekeerde evenredigheid met de absolute temperatuur* uit-

[1]) De verschillende numerieke gegevens waarop de uitkomst berust zijn niet geheel en al van een zelfden graad van nauwkeurigheid: de temperaturen, gemeten door middel van de drukken waaronder de vloeistof kookt, welke drukken bij de verschillende mengsels gelijk gekozen zijn, zijn van het eene tot het andere mengsel vergelijkbaar tot op 0.1°, de absolute waarden hebben daarentegen denzelfden graad van nauwkeurigheid als de dampspanningskrommen.

De direct gevonden, niet in de tabel opgenomen, (volume-)susceptibiliteiten van de mengsels zijn met elkander vergelijkbaar tot op ongeveer 0.3 % gemiddeld. Wat betreft de *specifieke magnetisatie-coefficienten*, indien deze *voor hetzelfde mengsel* bij verschillende temperaturen met dezelfde nauwkeurigheid als de volume susceptibiliteit vergelijkbaar zijn, wordt hunne onzekerheid in *absolute waarde* vooral bepaald door die van de concentratie; wij begrooten haar gemiddeld op 1.5 %, grooter voor de groote concentraties, kleiner voor de kleine concentraties.

gaande van het getal dat laatstelijk door Weiss en Piccard voor gasvormige zuurstof verkregen is (zie ook Fig. 3).

Zonder in iets op de theoretische interpretaties van deze uitkomsten, die in de volgende § behandeld worden, vooruit te loopen, kan men deze uitkomsten phenomenologisch als volgt uitdrukken:

De afwijkingen van de wet van Curie-Langevin, *die zuivere zuurstof bij lage temperatuur vertoont, zijn geen onmiddellijk gevolg van de temperatuurverandering, maar danken haar ontstaan aan de vergrooting van de dichtheid of aan het kleiner worden van den onderlingen afstand der moleculen.*

Onderzoeken we ten slotte de *thermische verandering* voor *iedere concentratie* nader door $^1/_\chi$ als functie van T uit te zetten (Fig. 2). Men ziet onmiddellijk dat de verkregen punten gelegen zijn op *evenwijdige rechte lijnen*; de verandering met de temperatuur laat

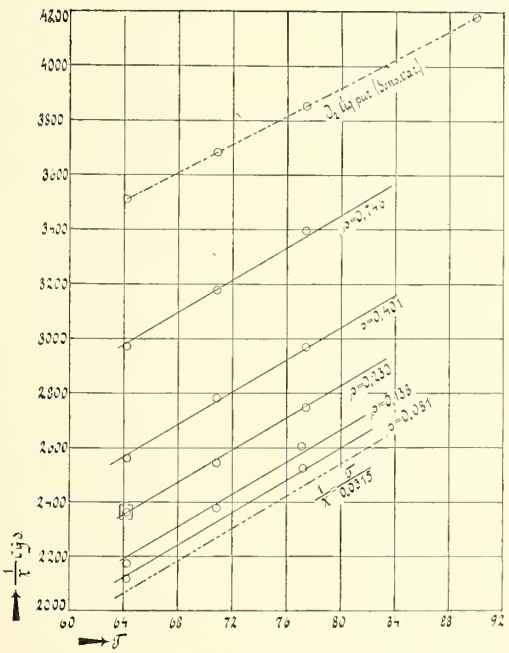


Fig. 2.

zich[1]) derhalve binnen de nauwkeurigheidsgrenzen der waarnemingen voorstellen door eene betrekking van den vorm

$$\chi(T+\Delta) = const.,$$

waarin alleen de parameter Δ van de eene concentratie tot de andere verandert. Tabel II laat dit zien:

[1]) Zooals voor vloeibare zuurstof gevonden werd door Kamerlingh Onnes en Oosterhuis, Meded. N°. 132*e*.

TABEL II.

Mengsel	Δ	$\chi(T+\Delta)$		
		$T = 77.4_4$	$T = 70.8_6$	$T = 64.2_5$
I	29.5	0.0315	0.0316	0.0315
II	16.3	316	313	315
III	9.5	316	316	$[312_5]$
IV	4.5	314	316	316
V	2.2	316	—	314
Gemiddelde 0.0315_2				

Derhalve *wijzigt de verandering in dichtheid van de zuurstof alleen de specifieke magnetisatie zonder dat de* CURIE-*constante verandert.*

De zuivere vloeibare zuurstof schijnt eene uitzondering te vormen: de rechte $^1/_\chi = f(T)$ voor deze verschilt aanmerkelijk wat hare richting betreft van die voor de mengsels. Wij herinneren er echter aan, dat elk mengsel bij *constante concentratie* onderzocht is (zie § 2), terwijl dit niet het geval is met de zuivere zuurstof, die zich sterk samentrekt bij de afkoeling (10 % ongeveer tusschen $-183°$ en $-210°$); berekenen we voor eene willekeurige temperatuur ($-195°$) de specifieke magnetisatie, die zuivere zuurstof zou hebben bij die temperatuur en de dichtheden, die aan de andere temperaturen beantwoorden, terwijl we ons daarbij bedienen van de CURIEconstante, die bij constante concentratie voor de mengsels gemeenschappelijk geldt, dan plaatsen zich de aldus verkregen waarden (zie Fig. 3 de met zwarte schijfjes aangegeven punten) op natuurlijke wijze op de algemeene kromme, die bij de beschouwde temperatuur de specifieke magnetisatie als functie van de concentratie aangeeft; de uit deze metingen verkregen gegevens geven derhalve sterke argumenten om te besluiten, dat bij het onderzoek van *zuivere vloeibare zuurstof bij constante dichtheid eene kromme voor de thermische verandering van de magnetisatie zou te voorschijn komen, die van die voor de mengsels slechts verschilt door eene nieuwe translatie.* Dit doet de anomalie verdwijnen. Het strenge experimenteele bewijs voor deze stelling zal slechts geleverd kunnen worden door middel van een groot aantal proeven met zeer geconcentreerde vloeistof of door middel van eene directe proef, waarbij men uitgaat van zuivere

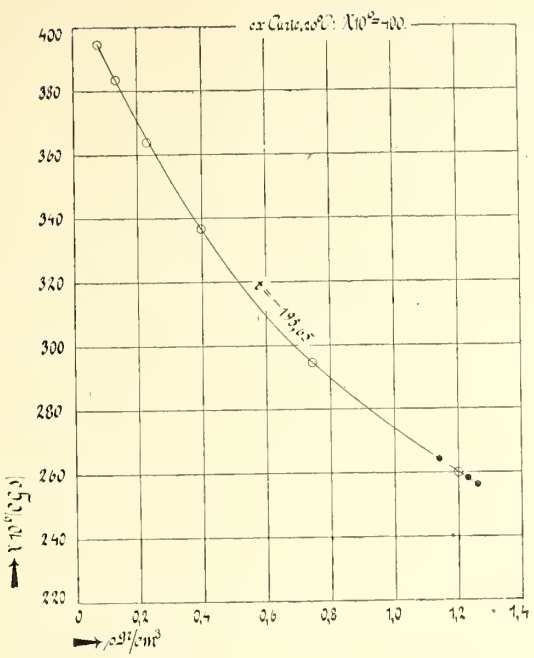


Fig. 3.

zuurstof en voor elke lagere temperatuur de benoodigde hoeveelheid stikstof toevoegt. [1])

§ 4. *Theoretische gevolgtrekkingen.* We vestigen in de eerste plaats de aandacht erop dat elke theoretische interpretatie der resultaten van twee verschillende feiten rekenschap moet geven: in de eerste plaats van de veranderingen van de magnetisatie met de dichtheid, en vervolgens van het evenwijdig zijn der lijnen $\frac{1}{\chi} = f(T)$.

Het is duidelijk dat *de theorie van* LANGEVIN, *alleen aangevuld met de hypothese van de negatieve moleculaire velden voldoende is om die verklaring te geven.* Inderdaad voert zij, als N den coefficient van het moleculaire veld voorstelt, tot de wet

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + N\varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

of wel

$$\chi(T + \Delta) = C, \text{ waar } \Delta = CN\varrho,$$

[1]) De proeven maken het waarschijnlijk, dat $\varkappa$ voor gasvormige zuurstof ook bij — 183° C. nog niet of althans (zie slot van § 4) zeer weinig afwijkt. Bij de toepassing der opstijgingsmethode mag de $\varkappa$ voor vloeistof en damp dus niet, gelijk in formule (2) Med. No. 116 geschiedde, gelijk gesteld worden doch moet eene correctie worden aangebracht die echter in ons geval binnen de grenzen van de waarnemingsfouten blijft.

wat met de uit tabel II volgende wet overeenstemt mits men aanneemt dat Δ of $N\varrho$ *vermindert met de dichtheid.*

Dit vastgesteld zijnde, veroorloven de proeven verder, en hieraan ontleenen deze proeven niet minder hare beteekenis, zich rekenschap te geven van *de wijze waarop het moleculaire veld met de dichtheid of met den afstand der moleculen verandert.*

We merken allereerst op dat de nauwkeurige berekening van de moleculaire velden steunt op de kennis van de *afwijkingen van de wet van* CURIE en niet op die van de susceptibiliteiten zelve [formule (1)]. Men zou dus de specifieke magnetisaties in absolute waarde tot op 0.1 % minstens moeten kennen om met voldoende zekerheid de velden daaruit te kunnen afleiden; dit geldt voornamelijk bij de groote verdunningen waar de afwijkingen bijzonder klein zijn. Eene bepaling met die nauwkeurigheid vereischt op zich zelf een lang en moeilijk speciaal onderzoek met vervolmaakte toestellen.

Echter kan de oplossing, zooal niet volledig gevonden, dan toch binnen enge grenzen opgesloten worden. De eerste vraag, die zich daarbij voordoet is deze, of het veld evenredig is aan eene bepaalde macht van den afstand der moleculen of m. a. w. van de dichtheid. Stellen we $N = a\varrho^n$, dan is het moleculaire veld $a\varrho^{n+1}$. Bij constante temperatuur is dan $^1/_\chi = f(\varrho)$ een parabool van den graad $n+1$, met de as verticaal en de top op de ordinaatas. Voor $n = 0$ wordt $^1/_\chi$ voorgesteld door eene rechte.

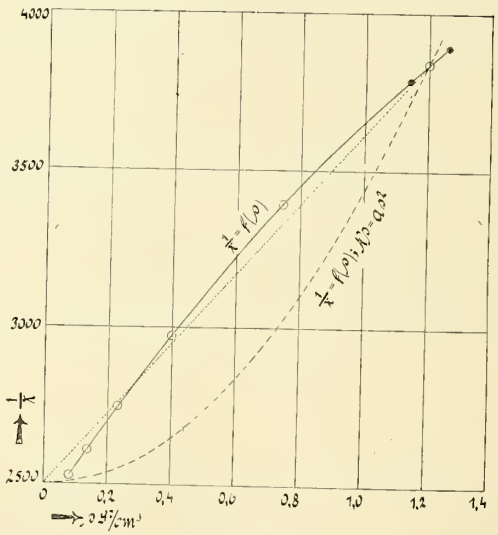


Fig. 4.

In Fig. 4 is de kromme, welke onze experimenteele gegevens voor de temperatuur 77°.45 K. leveren geconstrueerd; zij wijkt af van een rechte lijn maar de afwijkingen zijn niet veel grooter dan de

waarnemingsfouten, behalve voor het meest verdunde mengsel. Bovendien is de zwakke kromming *in tegengestelden zin als die van alle parabolen voor welke* $n > 0$. De waarnemingen bij concentraties kleiner dan 0.1 wijzen er op, dat het moleculaire veld dan sneller begint te veranderen maar zij kunnen geen recht geven om er toe te besluiten, dat dit werkelijk het geval is. Het is dus niet waarschijnlijk, dat de uitkomsten met behulp van een positieve n kunnen worden voorgesteld (behalve voor zeer groote verdunningen, voor welke wij geen enkele aanwijzing hebben); om dit punt toe te lichten hebben we nog de kromme $^1/_\chi = f(\varphi)$ geconstrueerd, die bij dezelfde uiteinden beantwoordt aan $n = 1$, d.w.z. aan de onderstelling dat het moleculaire veld evenredig zou zijn aan het quadraat van de dichtheid of aan de omgekeerde zesde macht van den gemiddelden afstand der moleculen; men ziet dat deze geen gelijkenis heeft met de experimenteele kromme.

Wij onderstellen dus dat *het moleculaire veld van zuurstof vrijwel evenredig met de dichtheid verandert.* [1])

Deze, in het geval van het optreden van een negatief veld (aangenomen dat dit bestaat) bij zuurstof gevonden, wet, verschilt ten eenenmale van die, tot welke Weiss in het geval van het positieve moleculaire veld bij alliages van ferromagnetische metalen voor de afhankelijkheid van N van de dichtheid kwam en uit welke hij werkingen volgens de zooeven daarom ter sprake gebrachte omgekeerde zesde macht van den afstand afleidde. (Uit onze wet zou op dezelfde wijze eene werking volgens de omgekeerde derde macht van den afstand volgen).

Voor 't oogenblik behoeven wij geen tegenspraak tusschen deze twee uitkomsten te zien, want de omstandigheden voor welke de beide afstandswetten gelden zijn geheel verschillend. Dit betreft reeds zoowel den aard der stoffen als den agregaatstoestand, in welken zij onderzocht zijn. In 't bijzonder echter dient in 't oog gehouden te worden, dat het teeken van het moleculaire veld in beide gevallen verschilt. Het gedeelte der lijnen betreffende de verandering van N met het gehalte van hetwelk Weiss bij zijne redeneering gebruik maakt, loopt geheel in positieve velden, het deel dat ze tot negatieve velden voortzet is gekromd. Omtrent de oorzaak der geheimzinnige werkingen, die de aan het moleculaire veld toegeschreven verschijnselen

[1]) Wij verwijzen hier naar eene volgende Mededeeling van Kamerlingh Onnes en Oosterhuis, N°. 139*e* waarin het denkbeeld van de afhankelijkheid van Δ van de concentratie wordt uitgebreid tot de „atoomconcentratie" van het paramagnetische bestanddeel in gekristalliseerde verbindingen, in de allereerste plaats in met kristalwater gekristalliseerde.

te voorschijn roepen, verkeeren wij in volslagen onwetendheid. Het staat dus vooraf ook niet vast, dat beide velden aan dezelfde wetten onderworpen zijn. Mocht het bevestigd worden, dat beide soorten van moleculair veld volgens verschillende wetten van den afstand der moleculen afhangen, dan zou men daarin zelfs een bewijs kunnen zien, dat de werkingen, die in beide tot uiting komen [1]) het gevolg zijn van verschillende oorzaken.

Blijven wij in den gedachtengang, dat de afwijkingen van de wet van CURIE aan een negatief veld zijn toe te schrijven, zoo komen wij met de waarde 0,03152, die wij voor de constante van CURIE afleidden, tot 14.11 magnetonen per molecuul van 2 onwrikbaar verbonden atomen, terwijl WEISS en PICCARD uit hunne bepaling van de constante voor zuurstofgas precies 14 vinden. Een fout van 0,2 graad in de bepaling van de laagste temperatuur waarbij wij hebben waargenomen, kan dit verschil verklaren. Er is dus voorshands geen reden om deze waarneming in strijd met de leer der magnetonen te achten.

Ofschoon de hypothese van het negatieve moleculaire veld voldoende is om de verschijnselen te beschrijven, is het toch niet van belang ontbloot na te gaan in hoeverre de andere hypothesen met de waarnemingen te vereenigen zijn.

Wat de polymerisatiehypothese betreft, is het niet waarschijnlijk, dat de associatie bij standvastige temperatuur zoo snel met de dichtheid afneemt als het geval zou moeten zijn, om daarmede de proeven te verklaren en evenmin dat de uitwerking van een bepaalden vorm der hypothese, die deze verandering mocht geven, tot het stel van parallel verschoven rechte lijnen van fig. 2 zou leiden.

De hypothese van OOSTERHUIS, dat n.l. de levende kracht van rotatie den vorm

$$U_r = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}$$

zou hebben, eischt aanvulling met de nadere hypothese, dat het traagheidsmoment van het molecuul door de verdunning belangrijk verandert, en tot zeer groote waarde aangroeit. Ook na invoering van deze hypothese blijken volgens berekeningen van DR. OOSTERHUIS

[1]) Tot de functie $\rho^{4/3}$, die in een voorloopige mededeeling (Soc. Suisse de physique, Frauenfeld 1913) gegeven werd, was besloten op grond van gegevens, die later onvoldoende in aantal zijn gebleken, en voordat nog eenige later uitgewerkte correcties waren aangebracht. De functie is mogelijk geldig voor een gebied van zwakke concentraties.

de afwijkingen van de berekende krommen van het stel rechte evenwijdige lijnen van fig. 2 te groot om door experimenteele fouten te kunnen worden verklaard.

Ten slotte kunnen wij opmerken, dat de onderstelling

$$^1/_\chi = f(T) + N\varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

de verschillende hypothesen, die wij boven vermeld hebben, (behalve die der polymerisatie) laat samenvatten en met onze proeven in overeenstemming is wanneer $f(T)$ van de dichtheid en N van de temperatuur onafhankelijk is [1]). Zij geeft rekenschap van alle verschijnselen, die uitgedrukt worden door parallele verschuiving, welke waarde men ook aan $f(T)$ toekent, mits deze onafhankelijk van de dichtheid blijft.

Natuurkunde. — De heer Kamerlingh Onnes biedt aan Med. No. 139*f* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. „*Verdere proeven met vloeibaar helium. I. Het Halleffect en de magnetische weerstandsverandering bij lage temperaturen. IX. Het ontstaan van galvanischen weerstand in suprageleiders, die in een magnetisch veld worden gebracht, bij eene drempelwaarde van het veld.*"

§ 1. *Inleiding, eerste proeven.* In de laatste mededeeling over de eigenschappen der suprageleiders, zoowel als in een door mij bij gelegenheid van het III^de^ Internationale koude-congres te Chicago (Sept. 1913) gegeven overzicht van de onderzoekingen daaromtrent, werd herhaaldelijk gewezen op de mogelijkheid, dat in suprageleiders door het magneetveld weerstand zou kunnen worden opgewekt. Er waren echter gronden voor de verwachting, dat het bedrag daarvan gering zou zijn. Toen de vraag werd gesteld of de drempelwaarde der stroomsterkte soms in verband kon staan met het merkbaar worden van den magnetischen weerstand door het veld van den stroom zelf, mocht die ontkennend beantwoord worden, omdat men toen geen reden had te denken aan eene andere toename van den weerstand met het veld dan eene daaraan of aan het kwadraat er van evenredige, en de wet van aangroeiing van de potentiaalverschillen bij stroomsterkten boven de drempelwaarde met zulk

[1]) $f(T)$ stelt de levende kracht van rotatie als functie van de temperatuur voor. (3) is alleen toepasselijk op het gebied waar de magnetisatie strikt evenredig is aan het veld. Formule (3) bevat o.a. ook het door Keesom (Leiden Comm. Suppl. no. 32 *a* en *b* (1913) aangegeven verschijnsel van ferromagnetisme ten gevolge van nulpuntsenergie.

eene aangroeiing niet overeen te brengen was. Een directe proef, dat in supraleiders door het magnetisch veld slechts een onbeduidende weerstand te voorschijn geroepen wordt, was daarin te vinden, dat een klosje hetgeen 1000 windingen looddraad binnen een vierkante centimeter doorsnede loodrecht op de windingen om een holte van 1 c.M. diameter bevatte, supraleidend bleef, ook toen er een stroom van 0,8 ampère door werd gezonden. Immers het eigen veld van het klosje steeg toen tot ettelijke honderden gauss, en een groot deel van de windingen bevond zich in een veld van deze orde van grootte, zonder dat er eenige weerstand in werd opgemerkt. De gevolgtrekking lag voor de hand, dat, al ging men ook zoover eene aangroeiing met het kwadraat van het veld aan te nemen, zelfs voor velden van 100 Kilogauss de weerstand waarschijnlijk nog onmerkbaar zou zijn. Bij de publikatie heb ik wel (zie verslag Chicago) mijne gevolgtrekkingen omtrent den weerstand in het magneetveld ingeperkt tot ongeveer 1000 gauss als grens, ik heb ook wel gezegd, dat het, waar het gold van de eigenschappen der supraleiders gebruik te maken voor het construeeren van sterke magneten zonder ijzer, in de eerste plaats er op aankwam te onderzoeken welken weerstand het magnetisch veld in een supraleider zou opwekken, en ik heb terstond proeven, die daarop gericht waren, voorbereid. Maar hoezeer ik in de meening verkeerde, dat er slechts van eene kleine werking sprake zou zijn, blijkt wel daaruit dat ik de hulpmiddelen voor deze proeven inrichtte als gold het een verschijnsel, dat eerst bij velden van 10 kilogauss met vrucht kon worden bestudeerd, terwijl het nu blijkt dat reeds toenmaals zonder verdere voorbereiding gemakkelijk met de ter mijner beschikking staande velden van 2 kilogauss het nu te beschrijven verschijnsel had kunnen worden waargenomen.

Voor de bedoelde proeven was een dergelijk klosje als zooeven beschreven werd, vervaardigd, doch nu inductievrij gewonden. Toen het (17 Januari 1914) in het veld van 10 Kilogauss werd gebracht, vertoonde het een belangrijken weerstand. Met de vervaardiging van het klosje waren wij echter niet zoo gelukkig als bij die van het vroegere, het klosje werd niet supraleidend. Het was dus mogelijk, dat aan deze proefneming weinig waarde moest worden gehecht. Een tinklosje, dat op dezelfde wijze gewonden was als het zooeven genoemde inductievrije loodklosje, gaf echter tot 2° K afgekoeld, eveneens in het veld van 10 Kilogauss een belangrijken weerstand, die bij daling van het veld tot 5 Kilogauss minder snel dan evenredig afnam. Het was wel is waar ook niet gelukt dit klosje zoo te vervaardigen, dat het supraleidend werd, maar de uitkomsten van beide proeven schenen, altijd eene regelmatige afname van het

veld onderstellende en aannemende, dat het niet supraleidend worden enkel een additieve storing geeft, niet overeen te brengen met de straks aangevoerde waarnemingen, waarbij het magneetveld in supraleiders geen weerstand had opgewekt.

In de eerste plaats waren dus wel de proeven te herhalen met de klosjes van tin en lood, die bij de zooeven genoemde proeven supraleidend waren geworden, niettegenstaande de windingen zich in een magneetveld bevonden. Dat deze klosjes niet inductievrij gewonden waren, kwam, nu het om zulke betrekkelijk belangrijke weerstanden ging als thans gevonden waren, niet meer in aanmerking.

§ 2. *Nadere proeven met lood en tin, welke een sprong in den weerstand bij een drempelwaarde van het magnetisch veld aantoonen.*

Het loodklosje van Tab. XII med. no. 133 werd met het vlak van de windingen het is immers niet inductievrij gewonden) in den cryostaat van den nader te beschrijven toestel voor magnetische metingen in vloeibaar helium zoodanig opgesteld, dat het vlak der windingen samenvalt met de krachtlijnen van het aan te brengen magneetveld. Dit laatste werkt dus op den geleider gedeeltelijk transversaal (krachtlijnen loodrecht op de stroombaan) gedeeltelijk longitudinaal) krachtlijnen in de richting van de stroombaan).

Er werd in de eerste plaats vastgesteld, dat het klosje bij het kookpunt van helium supraleidend was. Verder dat het supraleidend bleef ook toen er 0.4 ampère doorgezonden werd, de windingen bevonden zich toen reeds in een niet onaanzienlijk eigen veld.

Dat de stroom de windingen doorliep werd ten overvloede nog aangetoond door een klein cardanisch bewegelijk magneetje (poolzoekertje) bij den cryostaat te brengen. Het gaf den te verwachten uitslag.

Het magneetveld werd vervolgens aangebracht. Bij een veld van 10 Kilogauss was er een belangrijke weerstand, bij 5 Kilogauss was deze iets verminderd. Nu werd het vrij zeker, dat het magneetveld bij kleinere velden niet, bij grootere wel, weerstand in den supraleider opwekt. De schijnbare tegenspraak, die tot nog toe tusschen de verschillende proeven bestond, werd daarmede opgelost. Nader bleek 500 gauss nog voor de drempelwaarde van het veld te liggen, 700 gauss er boven. Het verdere onderzoek leverde voor den weerstand (uitgedrukt in deelen van dien bij 0° C.) als functie van het veld het beloop, dat schematisch aangevuld is weergegeven in fig. 1. De getalwaarden zijn, voor zoover voor het beschrijven van het verschijnsel noodig, voldoende op de figuur af te lezen, zoodat zij hier niet afzonderlijk behoeven te worden vermeld.

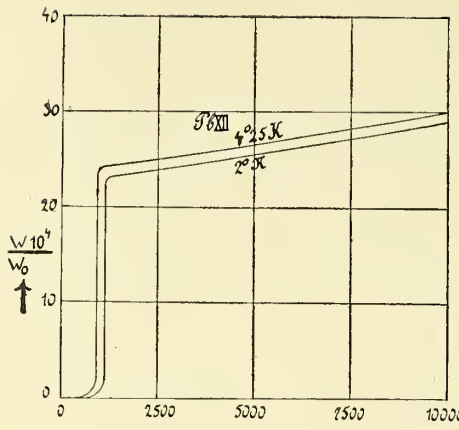


Fig. 1.

Het blijkt, dat de overgang van den supraleideuden tot den gewoon geleidenden toestand door het magneetveld vrij plotseling tot stand komt. De kromme, die de verandering van den weerstand met het veld weergeeft is geheel analoog met die welke de verandering van den weerstand met de temperatuur voorstelt (verg. I=0,004 amp. in fig. 7 in Med. N°. 133). De weerstandsmetingen geschieden met een meetstroom van 0,006 ampère. De beide lijnen in figuur 1 hebben betrekking de een op 4°.25 K, de andere op 2° K. De sprong in den weerstand verschuift bij lage temperaturen naar hooger velden, overigens neemt de weerstand van het sprongpunt af bij lagere temperatuur (2° K) bijna evenzoo als bij hoogere, met het veld toe; het is alsof *het aanbrengen van het magnetische veld gelijk staat met eene verwarming van den geleider.*

Het tinklosje van Med. N°. 133 Tab. IX werd op dezelfde wijze onderzocht. Ook hierbij hebben wij een resultaat waarin het longitudinaal en het transversaal effect vermengd zijn. Bij 4°,25 K is het tin nog gewoon geleidend, de kromme, die den weerstand als functie van het veld aangeeft, vermindert in helling (zie fig. 2) met afnemend veld en treft vrijwel evenwijdig aan de abscissenas de ordinatenas. Hier is dus bij vergelijking met wat bij hoogere temperaturen wordt waargenomen alleen de afname der helling tot nul in het oog vallend. Van een sprong is er geen sprake.

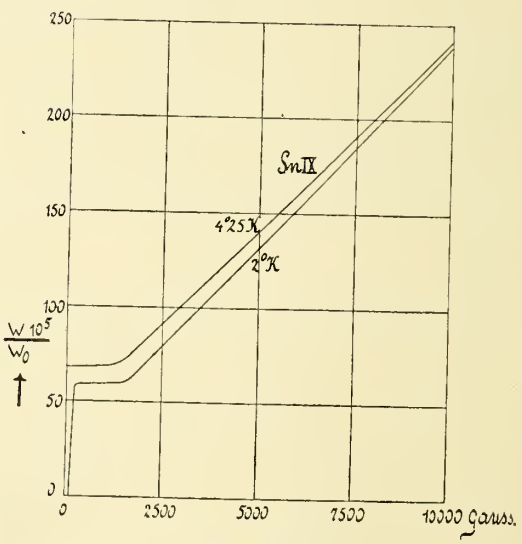


Fig. 2.

Bij het supraleidend tin bij 2° K vinden wij, evenals bij het lood, weder een sprong en wel in deze omstandigheden bij de drempel-

waarde van 200 gauss. Wij zijn in het geval van het tin met 2° K ook veel dichter bij de sprongtemperatuur voor den weerstand (3°,8 K) dan in het geval van het lood, (sprongpunt 6° K(?) Verg. Med. N°. 133).

§ 3. *Afzonderlijke waarneming van het longitudinaal en van het transversaal effect bij lood.*

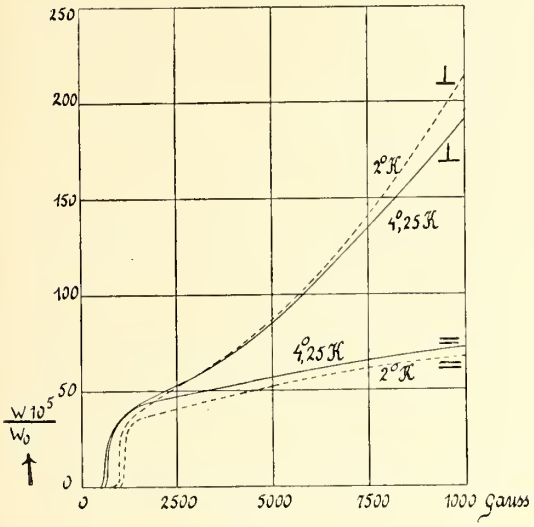


Fig. 3.

Nu werd geperst looddraad om een plaatje gewonden zoodat het dit met een paar vlakke lagen van geisoleerde windingen bedekte. De windingen konden zoo gericht worden, dat het effect geheel transversaal of bijna geheel longitudinaal was. De uitkomsten voor de temperaturen 2° K en 4°.25 K zijn neergelegd in de vier krommen van fig. 3.

De sprong komt bij beide effecten nagenoeg bij dezelfde drempelwaarde van het veld tot stand. Het longitudinaal effect is zwakker als het transversale.

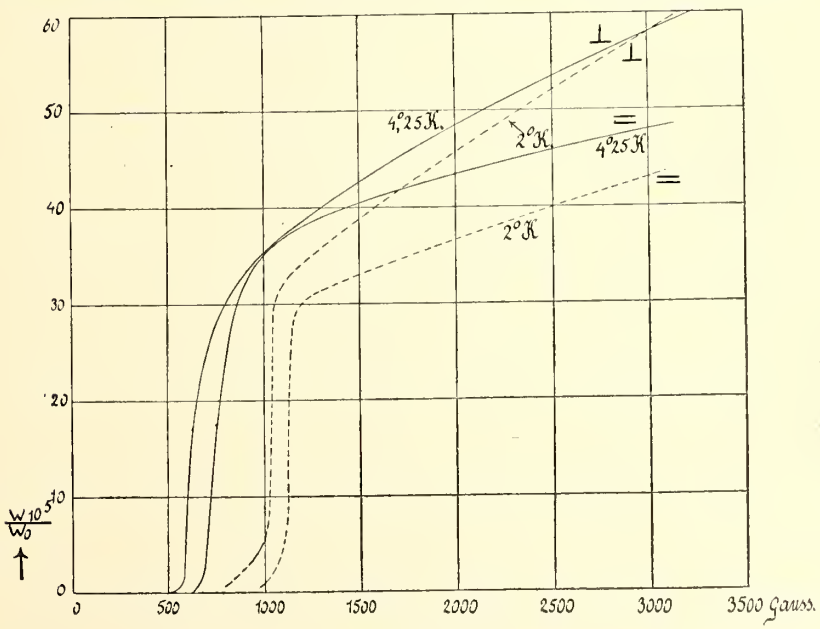


Fig. 4.

De waarde van het effect is bij waterstoftemperaturen door Dr. K. Hof — wien ik voor zijne hulp bij de thans behandelde metingen ook gaarne mijn dank betuig — en mij onderzocht. Eene Mededeeling daarover zal weldra verschijnen. Het blijkt daaruit dat het effect, hetwelk (zie fig. 3 en detailfiguur 4) bij het dalen van 4°.25 K tot 2° K weinig verandert, bij het dalen van 14° K tot 4°.25 K belangrijk toeneemt.

Opmerking verdient nog, dat de sprong bij Pb_{XII} en bij Pb_{fl} *zeer in grootte verschilt*. De aard van het lood kan misschien iets verschillen. Immers bij 20° K is $\frac{W_{PbXII}}{W_0} = 0{,}0284$ en $\frac{W_{Pbfl}}{W_0} = 0{,}0274$.

Onder de verschillende vragen, die zich voordoen is dan ook deze, of er soms een looddraad vervaardigd kan worden waarbij de magnetische weerstand, tot eene drempelwaarde van het veld nul blijvende, verder vanaf de waarde 0 geleidelijk met het veld gaat toenemen.

Er is wel geen twijfel aan, dat het thans waargenomen verschijnsel samenhangt met dat van het sprongsgewijs verschijnen van gewonen weerstand bij een bepaalde temperatuur in de suprageleiders. De analogie tusschen de uitwerking van eene verwarming en die van het aanbrengen van het magnetisch veld is, wat den weerstand betreft tot nog toe volkomen.

Men zou geneigd zijn aan te nemen, dat eene door het magnetisch veld bepaalde draaiingsenergie eenvoudig opgeteld mag worden bij de draaiingsenergie van ongeordende beweging. Mocht men bij het ontstaan der hindernissen, die den weerstand bepalen, te doen hebben met dissociaties, in dier voege, dat bewegingen van electronen in bepaalde banen bij een bepaalde temperatuur labiel worden, zoo zou de magnetische centrifugaalkracht deze bewegingen reeds bij een andere temperatuur bijv. eenzijdig labiel kunnen maken.

Indien het in Med. N°. 133 uitvoerig behandelde ontstaan van gewonen weerstand in suprageleiders bij stroomen boven een zekere drempelwaarde werkelijk eene eigenschap van het suprageleidende metaal is en niet aan storingen te wijten is, dan zou het nieuwe verschijnsel ook met deze eigenschap samen kunnen hangen. Immers, wanneer eens bleek dat, — om een reeds in het bericht voor het Congres te Chicago ingevoerd beeld te gebruiken —, de vibratoren, die den weerstand geven, eerst in beweging kunnen worden gebracht zoo de electronenstroom met een voldoende snelheid er langs strijkt, dan zou het niet bevreemden, dat ook de magnetische weerstand eerst ontstaat wanneer de snelheid van rondgaande bewegingen der electronen groot genoeg is om de atomen mee te slepen en in draaiing te brengen, waardoor zij dan de geordende beweging der electronen kunnen storen,

Eindelijk is het zeker, dat het behandelde verschijnsel samenhangt met de nog onbekende wetten der magnetisatie van de supraleiders.

Alvorens bepaalde gevolgtrekkingen uit het nieuwe verschijnsel te maken is het echter wenschelijk eerst meerdere kennis daaromtrent te verzamelen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 139*e* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „*Magnetische onderzoekingen.* XIV. *Over paramagnetisme bij lage temperaturen.*" (Vervolg van VII.)

§ 15. *Ferrosulfaat.* (Vervolg van III § 2). De metingen omtrent de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen bij lage temperaturen werden voortgezet volgens dezelfde methode als vroeger beschreven is.

Het gekristalliseerde ferrosulfaat, dat reeds door KAMERLINGH ONNES en PERRIER onderzocht was (Meded. N°. 122*a*), werd nog eens zeer zuiver bereid, door het uit zijn waterige oplossing met alcohol te precipiteeren. De hiervoor gevonden waarden van de susceptibiliteit wijken wel eenigszins af van de vroeger gevondene, maar het verloop met de temperatuur is geheel hetzelfde, zooals de volgende tabel, vergeleken met tabel II van Meded. N°. 122*a*, doet zien.

TABEL XII.

Gekristalliseerd ferrosulfaat $FeSO_4 . 7H_2O$ (met alcohol geprecipiteerd).

T.	$\chi . 10^6$	$\chi . T. 10^6$	Bad
292.°3 K.	42.4	12390	in de lucht
77.3	16.0	12370	vloeib. stikstof
64.6	19.1	12340	
20.2	57.1	11590	vloeib. waterstof
14.7	75.6	11110	

§ 16. *Palladium.* Zuiver palladium (van HERAEUS) leverde de volgende getallen:

TABEL XIII.

Palladium.		
T	$\chi . 10^6$	Bad
291° K.	5.3	in de lucht
250	5.8	vloeib. chloormethyl
212	6.0	
170	6.9	vloeib. aethyleen
77.3	8.1	vloeib. stikstof
70.2	8.2	
64.6	8.3	
20.3	9.9	vloeib. waterstof
17.9	10.2	
14.7	10.9	

Het palladium wijkt dus sterk van de wet van CURIE af. CURIE vond juist voor deze stof de wet $\chi . T =$ const. vrij goed bevestigd. Door HONDA [1]) (boven kamertemperatuur) en OWEN [2]) (beneden kamertemperatuur tot aan 100° K.) werden afwijkingen van de wet van CURIE gevonden, die goed met de door ons gevondene afwijkingen overeenstemmen. De lijn $\frac{1}{\chi} = f(T)$ vertoont enkele onregelmatigheden, welke grooter zijn dan die welke wij uit de mate van nauwkeurigheid der waarnemingen meenden te kunnen verwachten.

§ 17. *Ferriammoniumsulfaat* (*ijzeraluin.*)

Deze stof blijkt dus de wet van CURIE te blijven volgen over het geheele onderzochte temperatuurgebied. Dit zou volgens de in Suppl. No. 31 door OOSTERHUIS ontwikkelde beschouwingen toe te schrijven zijn aan het groote traagheidsmoment, dat een molecuul van deze stof ongetwijfeld zal bezitten.

Het is echter ook te verklaren volgens de theorie die door FOËX in aansluiting aan WEISS is gegeven (C. R. T. 157, p. 1145. 1913); het ijzeraluin is n.l. een in het regulaire stelsel kristalliseerende stof en voor zulk

[1]) K. HONDA. Ann. d. Phys. 32, p. 1027, 1910.

[2]) M. OWEN. Ann. d. Phys. 37, p. 657, 1912.

TABEL XIV.

Ferriammoniumsulfaat $Fe_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.			
T.	$\chi . 10^6$	$\chi . T . 10^6$	Bad
290.°0 K.	30.4	8820	in de lucht
169. 6	51.8	8790	vloeib. aethyleen
77. 3	114.7	8870	vloeib. stikstof
64. 6	137.0	8850	
20. 4	432	8810	vloeib. waterstof.
17. 9	492	8810	
14. 7	598	8790	

eene stof zal volgens Foëx de lijn $\frac{1}{\chi} = f(T)$ een rechte zijn bij alle temperaturen.

Men kan deze eigenschap van de ferrialuin echter ook nog uit een ander gezichtspunt beschouwen wanneer men let op de uitkomst van de laatste proeven van Perrier en Kamerlingh Onnes (Med. N°. 139*d*). Reeds in § 3 hebben wij er op gewezen dat het tusschenplaatsen van watermoleculen tusschen de moleculen van ferrosulfaat, gelijk dit geschiedt, wanneer het zout met kristalwater kristalliseert de afwijkingen van de wet van Curie doet verdwijnen en dus Δ vermindert. Wij vonden hetzelfde in § 10 bij maugaansulfaat en kwamen in § 11 tot de slotsom dat de vermindering van Δ mogelijk het gevolg was van de vergrooting van den afstand der paramagnetische bestanddeelen van het zout. Eindelijk vestigden wij er de aandacht op, dat de overgang van zuurstof uit den gasvormigen in den vloeibaren toestand wel met eene verandering van Δ gepaard kon gaan. Door Perrier en Kamerlingh Onnes is nu aangetoond, dat de Δ bij verdunning van vloeibare zuurstof met stikstof kleiner wordt en dat de verandering van Δ met de dichtheid, die men moet aannemen om bij vloeibare zuurstof voor elke temperatuur met behulp van de bij de vloeistofdichtheid $\varrho_{liq\ T}$ behoorende $\Delta_{\varrho\ liq\ T}$ uit

$$\chi (T + \Delta_{\varrho\ liq\ T}) = C$$

hetzelfde aantal magnetonen te vinden als bij het gas op gewone temperatuur, goed aansluit bij de verandering van Δ met den afstand der moleculen, die men uit de verdunning van zuurstof met stikstof

vindt. Het is daarbij duidelijk geworden, dat wanneer de Δ het gevolg is van het bestaan van een moleculair veld, dit veld door het brengen van de moleculen op grooteren afstand afneemt, en al vrij spoedig, bij moleculaire concentraties van $\frac{1}{200}$ ongeveer, niet meer merkbaar is. [1])

Nu is bij ferrialuin de afstand der *Fe*-atomen een dergelijke als bij welke het moleculaire veld der zuurstofmoleculen in de oplossing van zuurstof en stikstof van PERRIER en KAMERLINGH ONNES verdwijnt. Het gehoorzamen van deze stof aan de wet van CURIE tot aan het vriespunt van waterstof zelfs kan dus daarvan het gevolg zijn, dat bij de *atoomconcentratie* van het ijzer in deze stof de atomen op een afstand zijn, die ze veroorlooft zich als die van een normale paramagnetische stof te gedragen.

Mocht deze opvatting juist zijn, dan zou het voorshands van belang zijn bij het bestudeeren van de paramagnetische stoffen op de atoomconcentratie te letten. Om het aantal magnetonen in een paramagnetisch atoom te bepalen zoude men dus steeds (samengestelde) verbindingen of zouten moeten kiezen, die aan dezen eisch van voldoende „verdunning" voldoen. Deze voorwaarde is dan ook bij vele paramagnetische stoffen, die bij de berekeningen over magnetonen gediend hebben, vervuld.

Rangschikt men de stoffen naar de grootte der atoomconcentratie dan schijnen in 't algemeen de afwijkingen van de wet van CURIE bij lagere temperaturen eerder te voorschijn te komen bij stoffen met grootere concentratie. De berekeningen van OOSTERHUIS (Comm. Suppl. 31) kunnen de mate van afwijking bij verschillende stoffen toelichten. Het zal dus wenschelijk zijn, wanneer men het aantal magnetonen in een atoom bij lagere temperatuur wil bepalen, tot zeer kleine atoomconcentraties af te dalen. Wat de meting betreft heeft dit geen bezwaar, daar de specifieke susceptibiliteit wel is waar bij kleine concentratie klein wordt, maar bij gelijke concentratie volgens de wet van CURIE bij het overgaan naar lage temperaturen belangrijk toeneemt. Wij zouden op chemisch terrein komen, door over de keuze van verbindingen, welke voor dit doel geschikt zijn, uit te weiden. Dubbelzouten en samengestelde verbindingen schijnen wel bijzonder geschikt, wanneer men er ten minste in slaagt de correctie voor het diamagnetisme aan te brengen.

[1]) Hiermede is een geval van de oplossing van een paramagnetische stof in eene nagenoeg neutrale verwezenlijkt, van denzelfden aard als dat, hetwelk door WEISS, die zich reeds lang bezig hield met het zoeken van de afstandswet van het moleculaire veld, bij zijne beschouwingen over de ferromagnetische alliages door extrapolatie werd gesteld.

Het is aannemelijk, dat bij groote atoomconcentraties Δ tot zeer groote waarden kan stijgen. Zoo iets zou dan het geval kunnen zijn bij platina (zie § 12) en bij de ferromagnetische stoffen bij het onderzoek waarvan WEISS en FOËX het eerst tot het invoeren van een negatief magnetisch veld zijn gekomen.

Bij kristallen zal men een „*lineaire concentratie*" moeten invoeren. De waarde van Δ voor verschillende richtingen zou met deze in verband zijn te brengen.

Men zal verder bij het bestudeeren der afwijkingen van de wet van CURIE voor paramagnetische stoffen partij hebben te trekken eenerzijds van de uitkomsten van het onderzoek van WERNER omtrent de constitutie van samengestelde verbindingen, anderzijds van de gegevens, die proeven over de diffractie van RÖNTGEN-stralen, gelijk in 't bijzonder door BRAGG zijn verricht, kunnen verschaffen. Wat deze omtrent de schikking der atomen en den bouw van het tralie der atomen kunnen leeren is van uit het boven gekozen gezichtspunt van groot belang. (*Wordt vervolgd.*)

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer G. J. ELIAS: „*Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2*".

(Mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES).

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen).

Sterrenkunde. — De Heer JULIUS biedt eene mededeeling aan: „*Toetsing van de dispersie-theorie der zonneverschijnselen aan de metingen van* ADAMS *en* ST. JOHN *betreffende verplaatsingen van de Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken.*"

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Ter uitgave in de werken der Akademie wordt door den Heer MAX WEBER, namens den Heer S. A. ARENDSEN HEIN aangeboden het manuscript van diens verhandeling: „*The larynx of the Oedontoceti. A contribution to the anatomy of Monodon Monoceros*" en „*Urogenital system in Monodon*".

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren MAX WEBER en A. A. W. HUBRECHT met verzoek in de volgende vergadering te willen rapporteeren.

De vergadering wordt gesloten.

(13 Maart, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Maart 1914.

DEEL XXII.

Waarn. Voorzitter: de Heer D. J. KORTEWEG.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 1040.

Vaststelling van den datum der April-vergadering, p. 1040.

De Heeren A. SMITS en F. M. JAEGER worden, als niet-leden der Akademie, op voordraeht der leden, de Heeren S. HOOGEWERFF en A. F. HOLLEMAN, gekozen tot medeleden der Commissie van oproeping en beoordeeling voor 't toekennen der subsidie uit de renten van 't VAN 'T HOFF-fonds, p. 1040.

Verslag van de Heeren MAX WEBER en J. P. VAN DER STOK over het verzoek van Z. Ex. den Minister van Binnenlandsche Zaken om bericht en raad over de deelneming van Nederland aan diepzeeonderzoekingen in den Atlantischen Oceaan bij de opening van het Panamakanaal, p. 1041.

Verslag van de Heeren MAX WEBER en A. A. W. HUBRECHT over de ter uitgave in de Werken der Akademie aangeboden verhandeling van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN: „The anatomy of Monodon", p. 1043.

P. VAN ROMBURGH en P. MULLER: „Over het 1. 3. 5 hexatriëen"., p. 1044.

HENDRIK DE VRIES en G. SCHAAKE: „Over de singuliere oplossingen van gewone en partieele differentiaalvergelijkingen van de eerste orde", p. 1047.

W. KAPTEYN: „Over de funeties van HERMITE", (1e ged.) p. 1057.

JAN DE VRIES: „Een bilineaire congruentie van rationale biquadratische raimtekrommen," p. 1069.

N. J. VAN UVEN: „De theorie van BRAVAIS (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de correlatie." (Aangeboden door de Heeren J. C. KAPTEYN en W. KAPTEYN), p. 1075.

J. H. BONNEMA: „Bijdrage tot de kennis van het geslaeht Kloedenella, ULRICH en BASSLER". (Aangeboden door de Heeren J. W. MOLL en G. A. F. MOLENGRAAFF), p. 1087.

J. J. VAN LAAR: „Een nieuwe betrekking tussehen de kritisehe grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag". (Vervolg). (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 1093.

W. J. DE HAAS: „De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon." (Aangeboden door de Heeren H. DU BOIS en H. A. LORENTZ), p. 1110.

J. D. VAN DER WAALS: „Over de kritisehe dichtheid bij assoeieerende stoffen", p. 1125.

J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over de verdeelingswet der energie." V. (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 1131.

A. SMITS: „De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van psendokomponenten in verband met het versehijnsel allotropie." (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en A. F. HOLLEMAN), p. 1138.

A. SMITS, S. C. BOKHORST en J. W. TERWEN: „Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor." I. (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en A. F. HOLLEMAN), p. 1145.

J. P. KUENEN: „De diffusie-coëfficient van gassen en de wrijvingscoëfficient van gasmengsels." p. 1158.

M. W. BEIJERINCK: „Over het nitraatferment en over physiologisehe soortvorming", p. 1163.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels". XIV., p. 1170.

J. Böeseken en J. F. Carrière: „Over het dichlooracetyleen (tevens een waarschuwing)." (Aangeboden door de Heeren A. F. Holleman en S. Hoogewerff), p. 1186.
F. M. Jaeger: „Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Indium en het Beryllium." (Met 2 tab.). (Aangeboden door de Heeren P. van Romburgh en Ernst Cohen), p. 1188.
P. van Romburgh en Mej. D. W. Wensink: „Over eene nieuwe koolwaterstof uit het pinakon van methylaethylketon." (Voorloopige mededeeling), p. 1198.
P. Röthig en C. U. Ariens Kappers: „Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van Myxine glutinosa." (Aangeboden door de Heeren L. Bolk en C. Winkler), p. 1200.
C. A. Crommelin: „Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van vast argon tot —205°." (Aangeboden door de Heeren H. Kamerlingh Onnes en J. P. Kuenen), p. 1212.
W. H. Keesom: „De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas." (Aangeboden door de Heeren H. Kamerlingh Onnes en H. A. Lorentz), p. 1215.
Aanbieding van boekgeschenken, p. 1218.
Errata, p. 1219.

Bij afwezigheid van den Voorzitter, den Heer H. A. Lorentz, die in het buitenland is, wordt de vergadering geleid door den Onder-Voorzitter, den Heer D. J. Korteweg.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen is eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. Maart 1914, N°. 543, Afd. K. W., houdende verzoek om bericht en raad nopens eene eventueele deelneming van Nederland aan diepzeeonderzoekingen in den Atlantischen Oceaan, uit te voeren aan boord der oorlogschepen, welke Europeesche mogendheden zullen vertegenwoordigen bij de opening van het Panamakanaal.

Daar de Minister zoo mogelijk spoedig antwoord verzocht, was deze missive met de bijlagen door den Voorzitter bereids gesteld in handen van de Heeren Max Weber en J. P. van der Stok met verzoek om prae-advies, dat in deze vergadering zal worden uitgebracht en behandeld.

Op voorstel van den Voorzitter wordt, met het oog op de vereenigde vergadering der beide Afdeelingen van de Akademie, die Zaterdag 25 April a. s. zal worden gehouden, besloten als datum der volgende Afdeelingsvergadering vast te stellen Vrijdag 24 April a. s.

Door de Heeren S. Hoogewerff en A. F. Holleman, die in de Februari-vergadering, op voorstel van den Voorzitter, als leden der Akademie door de Afdeeling werden benoemd tot leden der Commissie, welke belast zal zijn met het oproepen van candidaten en

het beoordeelen aan wie der zich aanmeldenden een subsidie te verleenen is uit de renten van het VAN 'T HOFF-fonds, wordt thans — in overeenstemming met het bepaalde in Art. 4 der akte van stichting van dit fonds — een voordracht gedaan van twee personen, nietleden der Akademie, die met hen voor een tijdvak van drie jaren zitting zullen nemen als leden dier commissie. De twee voorgedragen leden, de Heeren A. SMITS, hoogleeraar te Amsterdam, en F. M. JAEGER, hoogleeraar te Groningen, worden gekozen, zoodat de commissie zal zijn samengesteld uit de Heeren S. HOOGEWERFF, A. F. HOLLEMAN, A. SMITS en F. M. JAEGER. Aan laatstgenoemde twee heeren zal nu van de benoeming worden kennis gegeven met verzoek om bericht of zij wordt aangenomen.

Geophysica. — De Heer MAX WEBER brengt, ook uit naam van den Heer VAN DER STOK, het volgende verslag uit:

Ondergeteekenden werden aangewezen om rapport uit te brengen in zake het verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken aan de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Akademie om bericht en raad omtrent de deelneming van Nederland aan diepzeeonderzoekingen in den Atlantischen Oceaan, uit te voeren aan boord van oorlogschepen, die Europeesche mogendheden zullen vertegenwoordigen bij de opening van het Panamakanaal.

De bij dat verzoek bijgesloten bijlagen geven ons in de eerste plaats aanleiding onze instemming te betuigen met het advies der Nederlandsche leden van den Permanenten Internationalen Raad voor het onderzoek der Zee; ook waar deze de wenschelijkheid betoogen, dat de kosten van eene event. deelneming van Nederland gedragen worden niet alleen door het Ministerie van Landbouw, Nijverheid en Handel, maar ook door het Ministerie van Binnenlandsche Zaken.

Zij motiveeren dit advies door het groote belang, dat dit internationale onderzoek, behalve indirekt voor de praktijk der visscherijen, vooral ook op zuiver wetenschappelijk gebied voor de natuurwetenschappen hebben zal. Wij achten deze motiveering juist. Inderdaad valt toch het voorgestelde onderzoek naar omvang en inhoud buiten de grenzen van het internationale onderzoek der Noord- en Oostzee, zooals het sedert een reeks van jaren uitgeoefend wordt door de oeverstaten der Noord- en Oostzee, en waarvan de kosten, voor

zoover het Nederland aangaat, gedragen worden door het Ministerie van Landbouw, Nijverheid en Handel.

Wel is waar heeft dat onderzoek steeds meer behoefte aan uitbreiding door den Atlantischen Oceaan daarin te betrekken. Daaruit vloeide onder andere voort, dat de „Thor", het obligatoire onderzoekingsvaartuig van Denemarken voor het zooeven genoemde internationale onderzoek der zee, in 1905, 1906, 1908 en 1910, onderzoekingstochten deed in de Oostatlantik.

Deze onderzoekingstochten, die zich in het bizonder met de ontwikkelingsgeschiedenis van den aal en met hydrographische onderzoekingen bezig hielden, vonden een belangrijke uitbreiding naar het Midden en Westen van den Atlantischen Oceaan door den onderzoekingstocht in 1910 van de „Michael Sars", het onderzoekingsvaartuig ter dispositie van de Commissie, die Noorwegen vertegenwoordigt bij het meergenoemde internationale onderzoek der zee.

Wat bij deze verkenningstochten beoogd werd zou door een ongeveer gelijktijdig onderzoek van een groot aantal vaartuigen, met verschillende route door den Atlantischen Oceaan, maar alle met Panama tot eindddoel zooveel doeltreffender bereikt worden; zeer tot voordeel van zuiver wetenschappelijke problemen, die *voor een deel* buiten de bemoeienis van het internationale onderzoek der zee der oeverstaten van Noord- en Oostzee en daarmede van het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel vallen, en in zooverre ondersteuning mogen zoeken bij het Departement van Binnenlandsche Zaken.

Het ware te betreuren als Nederland niet deelnam aan dit kortstondige internationale werk, dat juist zijn beteekenis zal krijgen door de veelheid der onderzoekers.

Wij zouden willen voorstellen de raming van onkosten van *f* 6000 te handhaven. Veronderstellende, dat een der officieren van den état-major van den Nederlandschen oorlogsbodem aangewezen wordt de behulpzame hand te bieden, zoodat volstaan kan worden met de afvaardiging van één getrainden hydrographischen en één biologischen onderzoeker, dan nog zal het bovengenoemde bedrag beschikbaar moeten zijn voor het instrumentarium, kleine wijzigingen aan boord, glaswerk, conserveeringsvloeistoffen en verdere uitrusting der onderzoekers, alsmede voor *eventueele* heenreis naar of terugreis van Panama van die onderzoekers.

Wij meenen der Afdeeling der Akademie te moeten voorstellen aan Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken te adviseeren te willen medewerken, dat Nederland deelneme aan deze buitengewone gelegenheid om de kennis van de hydrographie en de biologie van den Atlantischen Oceaan te bevorderen en samen met

Zijnen ambtgenoot van Landbouw, Nijverheid en Handel de onkosten voor rekening van hun respectievelijke Departementen te nemen.

MAX WEBER.
J. P. VAN DER STOK.

De vergadering vereenigt zich met de conclusie van het verslag, waarvan een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling aan den Minister zal gezonden worden.

Dierkunde. — De Heer MAX WEBER brengt, mede namens den Heer A. A. W. HUBRECHT, het volgende verslag uit over het in hunne handen gestelde manuscript eener verhandeling van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN, getiteld: *„Study on the Anatomy of Monodon"*.

Van ouds heeft Nederland vooraan gestaan in het onderzoek van Cetaceen, wat voor een deel te danken is aan zijn uitgebreide kustlijn met haar ondiep kustwater, dat vaak aanleiding gaf tot het stranden van Cetaceen of gelegenheid bood hen te bemachtigen. In de laatste categorie staat bovenaan de vangst van een Monodon in Maart 1912 in de buurt van Harderwijk. Daar Monodon de meest arktische van alle Cetaceen is en slechts bij groote uitzondering zuidwaarts van de poolcirkel afdwaalt, — sedert 1648 zijn toch slechts 4 exemplaren zuidelijk van de 60° N.B. bekend geworden — is zijn anatomie zeer onvoldoende bekend. Een onderzoek van dezen Monodon, door den Heer ARENDSEN HEIN op het anatomisch Instituut te Utrecht ingesteld, vult dan ook bepaaldelijk een leemte aan.

Het eerste stuk zijner verhandeling houdt zich bezig met den Larynx, de Tong en de Trachea. Hierbij wordt, naast Monodon, gelijktijdig Tursiops, Phocaena en de zeldzame Platanista onderzocht en alle aandacht aan de literatuur gewijd. Belangrijke uitkomsten werden hierbij verkregen aangaande de Cartilago epiglottica, de beteekenis van het zoog. Arytaenoid der Cetaceen en de Larynx-spieren, waarbij gedeeltelijk de resultaten van BOENNINGHAUS konden bevestigd worden. Nieuw zijn ook de uitkomsten omtrent slijmvlies en klieren van den larynx, die mikroskopisch konden worden onderzocht evenals de tong.

Het tweede stuk houdt zich bezig met eene studie van het vrouwelijke Urogenitaalapparaat van Monodon. Ook hierbij werd gebruik gemaakt van vergelijkmateriaal, aan andere Cetaceen ontleend, en de daarop betrekking hebbende literatuur kritisch besproken. Deze

studie kon niet zooveel nieuwe uitkomsten opleveren, daar de bouw van dit apparaat bij de Cetaceen monotoner en ook beter bestudeerd is. Zij is desniettemin van waarde, daar dit orgaanstelsel van Monodon nog onbekend is en door den voortreffelijken conservatietoestand waarin het verkeerde, gelegenheid gaf kritische punten te kunnen vaststellen.

Wij veroorloven ons voor te stellen deze verhandeling, die eene belangrijke bijdrage is tot de kennis van den bouw der Cetaceen, op te nemen in de Verhandelingen der Akademie. Wij doen dit voorstel met te meer ingenomenheid, waar het een onderzoek van een voorwerp geldt, dat slechts bij zeer groote uitzondering in handen van bevoegde onderzoekers komt.

De verhandeling van den Heer Arendsen Hein is opgeluisterd door buitengewoon mooie en instruktieve teekeningen, die van te meer waarde zijn, waar zij op zulk zeldzaam materiaal betrekking hebben. Het ware daarom te betreuren als finantieele overwegingen dwongen enkele er van al te zeer te verkleinen.

Max Weber.
Hubrecht.

De conclusie van het verslag, strekkende tot opname der verhandeling in de Werken der Akademie, wordt goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer Van Romburgh doet, mede namens Dr. P. Muller, eene mededeeling: „*Over* 1.3.5 *hexatriëen*".

Een van ons (v. R.) heeft in 1905, in gemeenschap met den Heer Van Dorssen, de hierboven genoemde koolwaterstof bereid door verhitting van het formiaat van s. divinylglycol.

Door additie van broom kon daaruit verkregen worden:

1e. een tetrabromide $C_6H_8Br_2$, dat identisch bleek met het door Griner bereide s. divinylaethyleenbromide

2e. een tetrabromide $C_6H_8Br_4$, eveneens reeds door Griner beschreven, van de formule $CH_2=CH\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$ en

3e. een hexabromide $C_6H_8Br_6$, dat de formule van een 1.2.3.4.5.6. hexabroomhexaan heeft.

Additie van 6 atomen waterstof, volgens Sabatier en Senderens, gaf norm. hexaan.

Hoewel dus met zekerheid aangetoond was, dat volgens de gebruikte methode de gezochte koolwaterstof verkregen werd, bleef er aan de volkomen zuiverheid twijfel bestaan, o. a. ook omdat bij verschillende bereidingen de physische constanten niet geheel overeenstemden. Het was daarom gewenscht pogingen te doen, om tot

eene methode te geraken, die deze, uit een theoretisch oogpunt zoo belangrijke, verbinding in geheel zuiveren toestand kon leveren. Na vele langdurige proefnemingen is dit ten slotte gelukt.

Eerst trachtten we door modificaties in de oude methode het doel te bereiken; na vele proeven bleek de volgende bereidingswijze de beste uitkomsten te geven.

Men verhit s.divinylglycol met een gelijk gewicht 99% mierenzuur gedurende een half uur op 105°, distilleert dan de overmaat van mierenzuur in vacuo — tot 60° — af en ontleedt daarop het mengsel der formiaten bij de gewone drukking vrij snel door sterke verhitting (van 160°—220°). De bovenste laag van het distillaat wascht men met water, distilleert in een koolzuurgas- of waterstofatmosfeer, ter vermijding van oxydatie, tot 110° af en droogt de verkregen vloeistof op gesmolten chloorcalcium. Door de aangebrachte wijzigingen is de opbrengst aan koolwaterstof aanzienlijk grooter en bedraagt 40% van het gebruikte glycol.

Een zorgvuldige fractioneering van de verkregen koolwaterstof gaf echter ook thans geen constant kokend en smeltend product.

Proeven om door uitvriezen het verkregen praeparaat te zuiveren, hadden wel tot resultaat, dat het aanvankelijke smelttraject (van —55° tot —47.5°) opgevoerd kon worden (van —47° tot —32°), maar de beschikbare hoeveelheid was te gering voor een voortgezette zuivering. Daarom moest naar een andere bereidingswijze uitgezien worden.

Men kon verwachten, dat door inwerking van wateronttrekkende stoffen op hexadiëen1.5ol.4. de gezochte koolwaterstof zou ontstaan. Deze alkohol, naar een door den heer Le Heux, chem. docts., uitgewerkt voorschrift, volgens Fournier bereid, werd met kaliumpyrosulfaat of met phtaalzuuranhydride behandeld. Uit 80 gr. van den alkohol kon door verhitten met 5—10 gr. kaliumpyrosulfaat 21 gr., en, door verhitten met de theoretische hoeveelheid phtaalzuuranhydride, 30 gr. van een beneden 100° kokend product verkregen worden, die echter bij voortgezette zuivering dezelfde hoeveelheid hexatriëen opleverden. Het kookpunt (80°.3 — 82°), zoowel als het smeltpunt (—34°.5 tot —29°) was hooger dan dat van de koolwaterstof volgens de eerste methode bereid; een zuiver product kon echter evenmin uit de beschikbare hoeveelheid worden verkregen.

Daarom namen wij onze toevlucht tot bereiding uit een gekristalliseerde stof en wel uit het boven vermelde dibromide $C_6H_8Br_2$, dat volgens Griner, door inwerking van phosphortribromide bereid was. Het door omkristalliseeren gezuiverde dibromide geeft door behandelen van de kokende alkoholische oplossing met zinkstof in goede opbrengst

zuiver hexatriëen. Dit werd, om water en alkohol te verwijderen, op gesmolten chloorcalcium gezet. Na fractioneering in een koolzuurgas- of waterstofatmosfeer werd een van 80°.5 tot 82° (bar. 765.6 mM.) kokende vloeistof verkregen, die in een mengsel van ijs en zout vast werd en van —11°.5 tot —9°.5 smolt. $d_4^{16.7} = 0.7355$. $n_p^{16.7} = 1.5150$.

$$MR_D = 32.82. \text{ Ber. voor } C_6H_8\overline{|}_3 = 28.5.$$

Voor de spec. exaltaties werd gevonden:

$$E_{\Sigma\alpha} = 5.11$$
$$E_{\Sigma D} = 5.39$$
$$E_{\Sigma\beta} - E_{\Sigma\alpha} = 1.26 = 136.5\%$$
$$E_{\Sigma\gamma} - E_{\Sigma\alpha} = 2.23 = 152\%$$

Zooals men ziet bereiken de spec. exaltaties voor de refractie een bijzonder hoog bedrag.

Laat men broom op een oplossing van het zuivere hexatriëen in tetrachloorkoolstof of in zwavelkoolstof inwerken, dan ontstaat quantitatief het bij 87° smeltend s.divinylaethyleenbromide.

Hexatriëen polymeriseert zich, vooral bij verhitting, gemakkelijk. Daar bij de boven vermelde bereiding van de koolwaterstof voor de zuivering eene fractioneering bij de gewone drukking was toegepast, bestond de kans, dat bij deze bewerking ook het distillaat met polymeer verontreinigd was.

Daarom werd een nieuwe hoeveelheid bereid, die eerst met chloorcalcium en daarna met vaste kali[1]) gedroogd werd en toen de volgende constanten vertoonde: smpt. = — 11°; kpt. = 80°—80°.5 (bar. 755 mM) $d_4^{12.5} = 0.7432$. $n_D^{12.5} = 1.5183$; $MR^D = 32.6$.

Na eene distillatie in vacuo, waarbij de koolwaterstof bij kamertemperatuur overging en in een mengsel van vast koolzuur en alkohol werd afgekoeld, gaf zij de volgende uitkomsten: smpt. = — 10°.5; $d_4^{13.5} = 0.740$; $n_D^{13.5} = 1.5172$; $MR_D = 32.7$.

Deze vloeistof werd nu weder, na een week staan op kali, bij de gewone drukking gedistilleerd. Gevonden werd thans smpt. — 11° tot — 10°; $d_4^{14} = 0.7396$; $n_D^{14} = 1.5167$; $MR_D = 32.7$. Men ziet hieruit, dat de distillatie bij gewone drukking op de eigenschappen van de koolwaterstof geen invloed heeft, zoodat de boven opgegeven constanten werkelijk gehouden mogen worden voor die van zuiver hexatriëen. De hier in het kort vermelde resultaten zullen elders uitvoeriger worden medegedeeld.

Utrecht. *Org. Chem. Lab. der Universiteit.*

[1]) Indien de koolwatersfof zuiver is, blijft de kali ongekleurd. Bevat zij bijv. oxydatieproducten dan kleurt de kali zich bruin aan de oppervlakte.

Wiskunde. De heer Hk. de Vries biedt, mede namens den heer G. Schaake, eene mededeeling aan: „*Over de singuliere oplossingen van gewone en partieele differentiaalvergelijkingen van de eerste orde*".

Inleiding. Stelt men de complete integraal eener partieele differentiaalvergelijking van de eerste orde in twee onafhankelijk veranderlijken, $F(x,y,z,p,q) = 0$, voor door $f(x,y,z,c_1,c_2) = 0$, en noemt men het eliminatieresultaat van c_1 en c_2 uit de drie vergelijkingen:

$$f = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial c_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial c_2} = 0$$

kortheidshalve $E = 0$, dan kunnen zich de volgende eigenaardige verschijnselen voordoen. Bezit de algemeene oplossing $f(x,y,c) = 0$ eener *gewone* differentiaalvergelijking van de eerste orde $F(x,y,p) = 0$ eene meetkundige plaats van dubbelpunten, dan behoort deze in het algemeen wèl, en slechts in één bijzonder geval niet tot het eliminatieresultaat van c uit de beide vergelijkingen

$$f = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial c} = 0 \,;$$

bij de partieele vergelijkingen is dit juist andersom, althans indien hier de meetkundige plaats der dubbelpunten uit een of meer *krommen* bestaat; is er een *oppervlak* van dubbelpunten, dan behoort dit nu in het algemeen weer wèl tot $E = 0$, hoewel de mogelijkheid niet is uitgesloten dat het er niet toe behoort.

Het spreekt van zelf dat alle mogelijke gevallen langs zuiver analytischen weg te bereiken zijn; maar het blijkt dat beschouwingen, ontleend aan de meerdimensionale meetkunde, die verschillende analytische mogelijkheden bijzonder scherp belichten, en de verschillen als het ware vergrooten en essentieeler maken; dit aan te toonen is het doel der volgende paragraphen.

§ 1. Laat allereerst gegeven zijn eene gewone differentiaalvergelijking van de 1e orde

$$F(x, y, p) = 0,$$

met de algemeene oplossing $f(x,y,u) = 0$ (wij stellen met het oog op de zoo straks te geven meetkundige interpretatie de willekeurige constante door u voor), dan stelt het eliminatieresultaat $E = 0$ van

$$f = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial u} = 0$$

de meetkundige plaats van *die* punten in het xy-vlak voor, voor welke de vergelijking $f(x,y,u) = 0$, opgevat als eene vergelijking in

a, een dubbelen of meervoudigen wortel bezit, dus de m.pl. van die punten, door welke één particuliere integraal minder gaat dan door een willekeurig punt (indien wij ons tot een *dubbelen* wortel bepalen); het ligt nu voor de hand te vermoeden dat een punt, dat dubbelpunt eener bepaalde particuliere integraal is, tot deze m.pl. zal behooren, omdat immers de kromme met het dubbelpunt tweemaal door dat punt gaat, doch in het algemeen is dit onjuist, zooals reeds uit zeer eenvoudige voorbeelden blijkt. De vergelijking

$$x^2 - y^2 - 2x\,(x - yp) = R^2 - 2\,(x - yp)^2$$

heeft tot algemeene oplossing

$$x^2 - y^2 - 2ax = R^2 - 2a^2,$$

waarin a de willekeurige constante voorstelt, een stel gelijkzijdige hyperbolen dus. Het eliminatieresultaat E van a uit deze laatste vergelijking en hare partieele afgeleide naar a geeft:

$$E = x^2 - 2y^2 - 2R^2 = 0,$$

en dit is werkelijk de omhullende der gelijkzijdige hyperbolen.

Stelt men nu $\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 2a = 0$, en $\frac{\partial f}{\partial y} = -2y = 0$, dan vindt men dat het punt $x = a, y = 0$ een dubbelpunt is voor de particuliere integraal die bepaald wordt door aan a bijv. de waarde R toe te kennen, dus voor het lijnenpaar

$$(x - R)^2 - y^2 = 0;$$

maar het dubbelpunt $x = R, y = 0$ ligt blijkbaar niet op E. En inderdaad, door het punt $x = R, y = 0$ gaat niet slechts de particuliere integraal $a = R$, doch ook $a = 0$ ($x^2 - y^2 = R^2$), d.w.z. twee, evenals door een willekeurig punt.

Welke gevolgen heeft dit voor de differentiaalvergelijking?

Door deze naar p op te lossen vindt men voor ieder punt de raaklijnen der integraalkrommen die door dat punt gaan, in ons geval dus 2; maar in het punt $x = R, y = 0$ moeten wij er nu 3 vinden, nl. de beide 45°-lijnen en de lijn evenwijdig aan de y-as; de differentiaalvergelijking moet dus hier identisch verdwijnen, wat bij substitutie inderdaad ook onmiddellijk blijkt.

§ 2. Een punt dat voldoet aan de drie vergelijkingen

$$f(x,y,a) = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

is een dubbelpunt voor eene bepaalde integraalkromme; wij vragen wanneer dit punt bovendien voldoet aan

$$\frac{\partial f}{\partial a} = 0 \quad ,$$

dus tot $E=0$ behoort. Differentieeren wij $f=0$ partieel naar x en y, dan vinden wij:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial x}&=0\\ \frac{\partial f}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial y}&=0\end{aligned}\right\}\ \text{I}$$

Nu behoeft, indien $\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{\partial f}{\partial y}=0$, $\frac{\partial f}{\partial u}$ natuurlijk niet nul te zijn, immers $\frac{\partial u}{\partial x}$ en $\frac{\partial u}{\partial y}$ kunnen nul zijn, en dit laatste is het normale geval (vgl. ook de meetkundige toelichting in § 3). Stel nl. dat in een bijzonder geval $\frac{\partial f}{\partial u}$ wèl $=0$ is, dan kunnen wij gemakkelijk een ander stel krommen bepalen waarbij zulks niet het geval is; men heeft slechts de vergelijking $f(x,y,u)=0$ te vervangen door

$$\varphi(x,y,u)=f(x,y,u)+g(u)=0,$$

waarbij $g(u)$ eene functie voorstelt die zelve nul is voor die bijzondere waarde van u die in het stel $f=0$ de kromme met het dubbelpunt oplevert, terwijl hare afgeleide $g'(u)$ voor diezelfde waarde niet nul is. Het is duidelijk dat het stel krommen $\varphi=0$ met $f=0$ de kromme met het dubbelpunt gemeen heeft, want voor de u van dit punt is $\varphi=f$, $\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial\varphi}{\partial y}=\frac{\partial f}{\partial y}$; daarentegen is $\frac{\partial\varphi}{\partial u}=\frac{\partial f}{\partial u}+g'(u)$, en als nu $\frac{\partial f}{\partial u}=0$ is, is $\frac{\partial\varphi}{\partial u}\neq 0$.

Tot geheel andere uitkomsten echter komen we indien het stel $f=0$ eene meetkundige plaats van dubbelpunten bevat. Op deze m.pl. zijn y en u nl. functies van x, omdat door x niet slechts één of meer punten dezer m.pl., doch tegelijk de waarden van u bepaald moeten zijn waardoor de integraalkrommen aangewezen worden voor welke die punten dubbelpunten zijn. En aangezien de waarden van x, y en u, die door de m.pl. aan elkaar toegevoegd worden, tevens voldoen aan $f=0$, kunnen we zeggen dat voor ieder punt dier m.pl.

$$\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial y}\frac{dy}{dx}+\frac{\partial f}{\partial u}\frac{du}{dx}=0.$$

Zijn nu $\frac{\partial f}{\partial x}$ en $\frac{\partial f}{\partial y}$ beide nul, en is $\frac{dy}{dx}\neq\infty$, wat toch in ieder geval slechts in enkele punten kan voorkomen, en ook daar nog door draaiing van het coördinatenstelsel te vermijden is, dan moet dus

$$\frac{\partial f}{\partial u}\frac{du}{dx} = 0$$

zijn. Nu zal $\frac{\partial f}{\partial u} = 0$ het normale geval zijn, d.w.z. de m.pl. der dubbelpunten zal in den regel tot $E = 0$ behooren; immers indien dit niet zoo is moet $\frac{du}{dx} = 0$, en dus $u =$ constant zijn langs de m.pl., hetgeen zeggen wil dat die m.pl. eene dubbel tellende particuliere integraal is. Het is echter niet uitgesloten dat $\frac{\partial f}{\partial u}$ en $\frac{du}{dx}$ beide nul zijn; ook dan is er eene dubbel tellende particuliere integraal, die nu echter wèl tot $E = 0$ behoort, en het verschil tusschen dit geval en het voorgaande, waar we toch ook met eene dubbel tellende particuliere integraal te maken hadden, is niet bijzonder sprekend. De meetkundige toelichting der volgende § geeft hier het gewenschte licht.

§ 3. Indien wij den parameter u als eene derde coördinaat beschouwen, stelt onze vergelijking $f(x,y,u) = 0$ een oppervlak voor; de doorsneden $u =$ const. geven, geprojecteerd op het xy-vlak, de verschillende integraalkrommen. De in het xy-vlak gelegen kromme $E = 0$ bevat nu blijkbaar alle punten van de eigenschap dat de rechten, door die punten evenwijdig aan de u-as getrokken, het oppervlak in twee samenvallende punten snijden; zij bevat dus:

1°) den schijnbaren omtrek van het oppervlak voor het oneindig verre punt der u-as als lichtend punt, en dit is blijkbaar de singuliere integraal;

2°) de projectie eener eventueele dubbel- of keerkromme van het oppervlak, zóódanig gelegen dat ieder vlak $u =$ const. haar in een zeker aantal punten snijdt; het stel krommen $f = 0$ bevat dan eene m.pl. van dubbel- of keerpunten zóódanig dat elke integraalkromme één of meer van die punten bevat;

3°) de projectie eener eventueele dubbel- of keerkromme, die in een vlak $u =$ const. gelegen is; dan telt ééne integraalkromme dubbel, zoodat $\frac{du}{dx} = 0$ is (zie § 2), terwijl tevens $\frac{\partial f}{\partial u} = 0$ is;

4°) de projecties van eventueele kegelpunten van het oppervlak; in dit geval wordt aan de beide vergelijkingen I van § 2 voldaan door $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u} = 0$, $\frac{\partial u}{\partial x}$ en $\frac{\partial u}{\partial y} \neq 0$, en de punten in kwestie zijn dubbelpunten van E.

Nu zijn er echter in het algemeen een aantal raakvlakken aan het oppervlak aan te brengen loodrecht op de u-as; deze snijden het oppervlak elk volgens eene kromme met een dubbelpunt in het raakpunt, maar aangezien dit dubbelpunt niet tevens een dubbelpunt van het oppervlak zelf is, zal zijne projectie in het algemeen niet op E liggen; wij hebben dus nu integraalkrommen met dubbelpunten, die niet tot E behooren; in de vergelijkingen I van § 2 is $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial y} = 0$, maar $\frac{\partial f}{\partial u} \neq 0$. En wanneer zulk een dubbelpunt ten slotte toch tot E behoort, dan komt dit omdat de projecteerende rechte van het raakpunt op het oppervlak dat oppervlak bijv. op een andere plaats aanraakt, of toevallig in een punt van eene dubbel- of keerkromme snijdt; het dubbelpunt der integraalkromme is dan echter een enkelvoudig punt van E.

Ten slotte is nog iets anders mogelijk. Een raakvlak loodrecht op de u-as kan, in den trant van de beide singuliere raakvlakken van een ring, oneindig veel raakpunten hebben; dan telt een zekere integraalkromme dubbel, echter zonder dat er de geringste aanleiding bestaat waarom zij tot E zou behooren; immers de raakpunten op het oppervlak zijn enkelvoudige punten. Wij hebben dan $\frac{du}{dx} = 0$, maar zonder dat, zooals sub. 3°), tevens $\frac{\partial f}{\partial u} = 0$ is.

§ 4. Overgaande tot de partieele differentiaalvergelijkingen stellen wij de complete integraal van $F(x,y,z,p,q) = 0$ voor door $f(x,y,z,u,v) = 0$; zij bepaalt een stel van ∞^2 integraaloppervlakken.

Eliminatie van u en v uit de vier vergelijkingen

$$f = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial z} = 0$$

geeft twee betrekkingen tusschen x,y,z, en dus eene ruimtekromme, m.pl. der dubbelpunten van ∞^1 exemplaren uit het volledige stel; deze kromme ligt in het algemeen niet op het eliminatieresultaat $E = 0$ van u en v uit de vergelijkingen

$$f = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial u} = 0 \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial v} = 0,$$

zooals bijv. onmiddellijk blijkt uit het voorbeeld

$$x^2 + y^2 - kz^2 - 2ax - 2by = R^2 - 2a^2 - 2b^2,$$

voorstellende een stel omwentelingshyperboloïden met vertikale as. Zullen $\frac{\partial f}{\partial x} \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial y} \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial z} = 0$ zijn, dan moet $x = a, \; y = b, \; z = 0$

zijn, en zal dit punt op $f = 0$ liggen, dan moet $a^2 + b^2 = R^2$ zijn. De vergelijking neemt dan den vorm aan:

$$(x-a)^2 + (y-b)^2 - kz^2 = 0,$$

en stelt dus nu een omwentelingskegel voor met den top in $x = a$, $y = b$, $z = 0$, en de m.pl. dier toppen is de cirkel $x^2 + y^2 = R^2$.

Anderzijds vindt men gemakkelijk dat $E = 0$ hier wordt voorgesteld door

$$x^2 + y^2 - 2kz^2 = 2R^2;$$

het blijkt dus onmiddellijk dat de cirkel $x^2 + y^2 = R^2$ hier niet op E ligt. Dit is ook gemakkelijk te begrijpen. Neemt men x als onafhankelijk veranderlijke aan, dan worden door de m.pl. der dubbelpunten y, z, u, v functies van x (vgl. de analoge redeneering in § 2), en aangezien door deze functies voldaan moet worden aan de vergelijking $f = 0$, kan men schrijven:

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{dy}{dx} + \frac{\partial f}{\partial z}\frac{dz}{dx} + \frac{\partial f}{\partial u}\frac{du}{dx} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{dv}{dx} = 0.$$

Nu zijn voor een punt der kromme $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} = 0$, zoodat overblijft

$$\frac{\partial f}{\partial u}\frac{du}{dx} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{dv}{dx} = 0,$$

waaruit natuurlijk niet behoeft te volgen $\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{\partial f}{\partial v} = 0$, hoewel dit anderzijds niet onmogelijk is.

Dat echter $\frac{\partial f}{\partial} = \frac{\partial f}{\partial v} = 0$ een bijzonder, en niet het algemeene geval voorstelt, blijkt als volgt (vgl. § 2).

Door eliminatie van x, y, z uit

$$f = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial z} = 0$$

vindt men eene functie $g(u,v)$ van u en v, die nul wordt voor die stellen waarden van u en v die een integraaloppervlak met een dubbelpunt bepalen. Omgekeerd laten zich oneindig vele functies $g(u,v)$ bepalen, die nul worden voor de bedoelde waarden van u en v, terwijl $\frac{\partial g}{\partial u}, \frac{\partial g}{\partial v}$ voor diezelfde waarden niet nul worden. Beschouwt men nu het stel oppervlakken:

$$\varphi(x,y,z,u,v) = f(x,y,z,u,v) + g(u,v) = 0,$$

waar g één van die oneindig vele functies voorstelt, dan bezit dit nieuwe stel dezelfde meetkundige plaats van dubbelpunten als het

oude, terwijl nu voor die dubbelpunten $\frac{\partial f}{\partial u}$ en $\frac{\partial f}{\partial v}$ zeker niet nul zijn.

Stel dat er een m.pl. van dubbelpunten is, gevormd door een oppervlak; dan kan men x en y beide als onafhankelijk veranderlijken kiezen, terwijl z,u,v functies van deze worden, en aangezien steeds voldaan moet worden aan de vergelijking $f = 0$, vindt men door differentiatie:

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial z} p + \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial z} q + \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

welke vergelijkingen zich reduceeren tot de laatste twee termen, omdat in ieder punt van het dubbeloppervlak $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0$. Is nu de determinant

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \neq 0,$$

dan moet $\frac{\partial f}{\partial u} = \frac{\partial f}{\partial v} = 0$ zijn, en voldoet dus het dubbeloppervlak aan $E = 0$; in dit geval bestaat er tusschen u en v geen functionaal verband, d. w. z. de krommen $u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$ snijden elkaar op het dubbeloppervlak slechts in een beperkt aantal punten, of m. a. w. iedere particuliere integraal bezit een eindig aantal dubbelpunten.

Is daarentegen de determinant wèl nul, dan is v een functie van u, zoodat op het dubbeloppervlak de krommen $u = \text{const.}$ en $v = \text{const.}$ samenvallen; er zijn nu slechts ∞^1 particuliere integralen die dubbelpunten bezitten, maar deze bevatten dan ook elk eene dubbelkromme, en de m. pl. van deze is hetzelfde oppervlak als zooeven, dat nu echter niet tot $E = 0$ behoeft te behooren, omdat nu $\frac{\partial f}{\partial u}$ en $\frac{\partial f}{\partial v}$ niet nul behoeven te zijn. Zij kunnen echter nul zijn, en dan behoort het dubbeloppervlak weer wèl tot $E = 0$.

Er is nog een andere mogelijkheid. Het kan zijn dat voor het geheele dubbeloppervlak $u = \text{const.}$ is, doch v niet; dit is echter uit een meetkundig oogpunt hetzelfde geval als zooeven, want $v = \text{const.}$ snijdt nu het dubbeloppervlak volgens eene kromme die dubbelkromme is voor eene bepaalde particuliere integraal. $\frac{\partial f}{\partial v}$ moet nu weliswaar

nul zijn, maar $\frac{\partial f}{\partial u}$ niet, zoodat het dubbeloppervlak ook nu niet tot $E = 0$ behoeft te behooren, hoewel het anderzijds zeer wel mogelijk is, daar het geval $\frac{\partial f}{\partial u} = 0$ volstrekt niet uitgesloten is.

Een hoogst eenvoudig voorbeeld van een stel oppervlakken met een dubbeloppervlak dat niet tot $E = 0$ behoort, levert de vergelijking

$$(x + v)^2 + u(y + u) - z^2 = 0;$$

het dubbeloppervlak is $z = 0$, m. pl. der snijlijnen van de vlakkenparen die men vindt door u nul te stellen. Dit vlak $z = 0$ voldoet echter niet aan het eliminatieresultaat E: $y^2 + 4z^2 = 0$.

Eindelijk kan op het dubbeloppervlak zoowel u als v constant zijn; onder de particuliere integralen is er dan één, die dubbel telt, en die al of niet aan $E = 0$ voldoet, al naar gelang voor de bijzondere u en v van het dubbeloppervlak $\frac{\partial f}{\partial u}$ en $\frac{\partial f}{\partial v}$ in ieder punt van dat oppervlak nul zijn of niet; wij hebben dan blijkbaar te doen met het analogon van het singuliere raakvlak aan een oppervlak (zie het slot van § 3).

Ten slotte is het mogelijk dat ieder punt der ruimte dubbelpunt is voor een of ander integraaloppervlak; dit zal bijv. zoo zijn indien ieder integraaloppervlak eene dubbelkromme bezit, en deze krommen de geheele ruimte vullen; E verdwijnt dan identisch.

§ 5. Ten einde de uitkomsten van § 4 meetkundig toe te lichten, denken wij de vergelijking $f(x,y,z,u,v) = 0$ in eene ruimte met vijf afmetingen, R_5, geïnterpreteerd als eene gebogen vierdimensionale variëteit V_4; duidelijkheidshalve zullen wij haar echter noemen $V_4 (f = 0)$. Alle punten voor welke $u = \text{const.}$ is liggen in een R_4 die loodrecht staat op de u-as, en hetzelfde geldt voor alle punten $v = \text{const.}$, en deze twee ruimten R_4 snijden elkaar volgens een R_3 die absoluut normaal is op het vlak uv, en met dit vlak een punt gemeen heeft; deze R_3 snijdt $V_4 (f = 0)$ volgens een oppervlak π, en indien men de punten van dit oppervlak door middel van vlakken evenwijdig aan het vlak uv op de ruimte R_{xyz} der x, y en z-as projecteert (waardoor aan ieder punt van π één bepaalde projectie wordt toegevoegd), dan ontstaat als projectie een oppervlak π', congruent met π, omdat de ruimte van π evenwijdig is met R_{xyz}, en dat niets anders is dan eene particuliere integraal der gegeven differentiaalvergelijking.

Door de oneindig verre rechte l_∞ van het vlak uv gaan ∞^3

platte vlakken; elk van deze snijdt $V_4 (f = 0)$ volgens eene kromme, en onder deze zijn er ∞^2 die een dubbelpunt bezitten, en wier vlak dus de variëteit aanraakt. Door l_∞ gaan dus ∞^2 raakvlakken aan $V_4 (f = 0)$; de m.pl. der raakpunten P is derhalve een oppervlak Ω, maar natuurlijk in het algemeen een oppervlak dat slechts plaats kan vinden in een R_5; de projectie Ω' van Ω uit l_∞ op R_{xyz} is een gewoon oppervlak, dat den „schijnbaren omtrek" van $V_4 (f = 0)$ op R_{xyz} voor de lichtende as l_∞ genoemd zou kunnen worden.

Het projecteeren van Ω op R_{xyz} geschiedt juist door de vlakken die Ω zelf hebben voortgebracht, nl. de raakvlakken door l_∞ aan $V_4 (f = 0)$; nu gaan door het raakpunt P van zulk een vlak ∞^4 rechten, en dus ∞^3 die $V_4 (f = 0)$ in P aanraken, en deze bepalen de raak-R_4 in P aan $V_4 (f = 0)$; aangezien deze raak-R_4 alle raaklijnen door P aan $V_4 (f = 0)$ bevat, bevat zij ook het vlak Pl_∞; zij is dus projecteerend, wat tengevolge heeft dat hare projectie op R_{xyz}, zijnde niets anders dan hare doorsnede met R_{xyz}, slechts een plat vlak is, nl. het raakvlak in P' aan Ω'.

Uit het punt P kan men slechts ééne loodlijn neerlaten op het vlak uv, en door het voetpunt van deze gaat slechts één R_3 absoluut normaal op uv, waarnit volgt dat door P slechts één oppervlak π gaat. Het raakvlak aan dit oppervlak in P valt geenszins samen met dat aan Ω, maar bevat wel raaklijnen van $V_4 (f = 0)$, omdat immers ook π tot deze variëteit behoort; het raakvlak in P aan π ligt dus in de raak-R_4 van P aan $V_4 (f = 0)$, en projecteert zich dus, evenals het raakvlak aan Ω, in het raakvlak in P' aan Ω', waaruit volgt dat π' en Ω' elkaar in P' aanraken; *Ω' is dus de singuliere integraal van onze differentiaalvergelijking.*

Inderdaad vindt men Ω' langs analytischen weg door de (vierdimensionale) eerste poolruimte $\frac{\partial f}{\partial u} = 0$ van het oneindig verre punt U_∞ der u-as ten opzichte van $V_4 (f = 0)$, en de eerste poolruimte $\frac{\partial f}{\partial v} = 0$ van V_∞ met elkaar te snijden, waardoor de driedimensionale eerste poolruimte van de lijn $U_\infty V_\infty = l_\infty$ ontstaat; deze snijdt $V_4 (f = 0)$ volgens het oppervlak Ω, en Ω' voldoet dus blijkbaar aan het eliminatieresultaat $E = 0$ van u en v uit $f = 0$, $\frac{\partial f}{\partial u} = 0, \frac{\partial f}{\partial v} = 0$.

§ 6. Onder de ∞^2 ruimten R_3 die absoluut normaal zijn op het vlak uv, en volgens het voorgaande uit $V_4 (f = 0)$ de oppervlakken

π snijden, zijn er ∞^1 voor welke dat doorsnijdingsoppervlak π een dubbelpunt vertoont, en die dus V_4 in dat punt aanraken; dit dubbelpunt van π zal echter in het algemeen slechts een enkelvoudig punt van V_4 zijn, d. w. z. het vlak door l_∞ en dat punt zal in het algemeen V_4 snijden volgens eene kromme die in dat punt geen dubbelpunt bezit, en hieruit volgt dat de projectie van dat punt op R_{xyz} in het algemeen niet tot $E=0$ zal behooren. Hiermede is bewezen dat de kromme van dubbelpunten, die in ons stel oppervlakken π' in het algemeen aanwezig is, in den regel niet tot $E=0$ zal behooren.

Omgekeerd echter is het natuurlijk niet uitgesloten dat $V_4\,(f=0)$ eene dubbelkromme bevat; nu snijdt het vlak door l_∞ en een punt P van deze kromme V_4 volgens eene kromme die in P wèl een dubbelpunt heeft, en het gevolg hiervan is dat de projectie der dubbelkromme nu ditmaal wèl tot $E=0$ behoort; en ten slotte is het geval niet uitgesloten dat zich beide verschijnselen tegelijk voordoen, en dus het stel oppervlakken π' twee verschillende dubbelkrommen bevat, waarvan de eene wèl, de andere niet tot $E=0$ behoort.

Laat $V_4\,(f=0)$ niet eene kromme, doch een oppervlak van dubbelpunten bevatten; aangezien ieder vlak door l_∞ en een punt P van dit dubbeloppervlak $V_4\,(f=0)$ snijdt volgens eene kromme met een dubbelpunt in P, zal de projectie van het dubbeloppervlak tot $E=0$ behooren; en aangezien een $R_3 \perp uv$ het dubbeloppervlak in het algemeen snijdt in een eindig aantal punten, hebben wij hier met het geval te maken dat elk exemplaar van de ∞^2 π' een eindig aantal dubbelpunten bezit (zie § 4).

Een dubbeloppervlak in het stel π' kan echter een geheel anderen oorsprong hebben. Onder de ruimten $R_3 \perp u\,v$ kunnen er zijn die $V_4\,(f=0)$ niet in één, doch in oneindig veel punten aanraken, zoodat het bijbehoorende oppervlak π eene dubbelkromme bezit, die echter niet tevens eene dubbelkromme van V_4 is; er zijn dan oppervlakken π' met eene dubbelkromme die niet tot $E=0$ behoort. En hebben alle $R_3 \perp uv$ die V_4 aanraken deze eigenschap, dan bevindt zich in het stel π' een dubbeloppervlak, m. pl. van dubbelkrommen van ∞^1 oppervlakken π', dat niet tot $E=0$ behoort. Zelfs is het geval niet uitgesloten dat een zekere $R_3 \perp uv$ $V_4\,(f=0)$ aanraakt in alle punten van een oppervlak, het analogon van de singuliere raakvlakken van een ring; dan bezit de differentiaalvergelijking eene dubbeltellende particuliere integraal, die niet tot $E=0$ behoort. Telt echter die integraal dubbel omdat het bijbehoorende oppervlak π in R_5 een werkelijk dubbeloppervlak van $V_4\,(f=0)$ is, dat

toevallig ligt in een $R_3 \perp uv$, dan behoort de dubbel tellende particuliere integraal weer wèl tot $E = 0$; enz.

Ten slotte kan V_4 $(f = 0)$ eene dubbelruimte bezitten, die dan aan de beide poolruimten $\frac{\partial f}{\partial u} = 0$, $\frac{\partial f}{\partial v} = 0$ gemeen is (vgl. § 5). Iedere $R_3 \perp uv$ snijdt deze dubbelruimte volgens eene kromme, en iedere π, en dus ook iedere π', bevat eene dubbelkromme, welke laatste de geheele ruimte R_{xyz} vullen ; het eliminatieresultaat E verdwijnt nu identisch.

Opmerking, Men kan nu, langs dezen weg voortgaande, en zonder andere moeilijkheden te ontmoeten dan die uit het grooter worden van het aantal dimensies voortvloeien, eveneens een inzicht krijgen in de singuliere oplossing der partieele differentiaalvergelijking van de eerste orde met een willekeurig aantal onafhankelijk veranderlijken.

Wiskunde. — De Heer W. Kapteyn biedt eene mededeeling aan : „*Over de functies van* Hermite." 1ste gedeelte.

1. Bij de berekening van het n^e differentiaalquotient van de functie e^{-x^2} heeft Hermite de volgende polynomia ontmoet

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} - \quad . \quad (1)$$

zoodat

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Deze polynomia voldoen aan deze vergelijkingen [1])

$$\frac{d^2 H_n}{dx^2} - 2x \frac{dH_n}{dx} + 2n H_n = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\frac{dH_n}{dx} - 2n H_{n-1} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$H_n - 2x H_{n-1} + 2(n-1) H_{n-2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = 0 \qquad m \neq n \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(x) e^{-x^2} dx = 2^n . n! \sqrt{\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

[1]) Exerc. de Tisserand, 1877, p. 26, 27 et 140.

In het volgende stellen wij ons voor deze functies en de daarmede verwante functies, die mede aan de differentiaalvergelijking (3) voldoen, nader te onderzoeken.

2. Beginnen we met de differentiaalvergelijking (3) te integreeren met behulp van bepaalde integralen.

Stellen we in (3)

$$H_n = e^{x^2} z$$

dan gaat zij over in

$$\frac{d^3 z}{dx^3} + 2x \frac{dz}{dx} + 2(n+1) z = 0 .$$

Trachten we hieraan te voldoen door

$$z = \int_P^Q e^{-xt} T \, dt$$

waarin P en Q onbekende constanten en T eene onbekende functie van t voorstelt. Door substitutie vindt men dan

$$2 (t T e^{-xt})_P^Q + \int_P^Q e^{-xt} \left[-2t \frac{dT}{dt} + (t^2 + 2n) T \right] dt = 0 .$$

De integraal verdwijnt als men neemt

$$T = t^n e^{\frac{t^2}{4}}$$

en het grensstuk wanneer men kiest

$$P = 0 \qquad Q = \pm i \infty .$$

De algemeene integraal kan dus geschreven worden

$$z = c_1 \int_0^{i\infty} e^{-xt + \frac{t^2}{4}} t^n \, dt + c_2 \int_0^{-i\infty} e^{-xt + \frac{t^2}{4}} t^n \, dt$$

wanneer c_1 en c_2 willekeurige constanten voorstellen.

Stelt men in deze uitkomst

$$t = iu$$

en zijn A_n en B_n weer willekeurige constanten dan komt

$$z = \int_0^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4}} u^n (A_n \cos xu + B_n \sin xu) \, du .$$

De integraal van

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + 2ny = 0$$

kan dus geschreven worden

$$y = e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n \, (A_n \cos xu + B_n \sin xu) \, du.$$

Kiest men hierin

$$A_n = \frac{(-1)^n}{\sqrt{\pi}} \cos \frac{n\pi}{2} \qquad B_n = \frac{(-1)^{n+1}}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{n\pi}{2}$$

dan komt

$$y = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n \cos \left(xu - \frac{n\pi}{2} \right) du$$

hetgeen voor $x = 0$, wordt

$$y_{x=0} = \frac{\cos \frac{n\pi}{2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n du$$

waarin

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n du = \begin{cases} \frac{n!}{\frac{n}{2}!} \sqrt{\pi} \; (n \text{ even}) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{n-1}{2} \right)! \; (n \text{ oneven}) \end{cases}$$

Merkt men nu op dat

$$H_n(0) = \begin{cases} (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{\frac{n}{2}!} \; (n \text{ even}) \\ 0 \qquad (n \text{ oneven}) \end{cases} \qquad \ldots \ldots \quad (8)$$

dan ziet men dat we kunnen schrijven

$$H_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n \cos \left(xu - \frac{n\pi}{2} \right) du \quad \ldots \quad (9)$$

Voor de tweede integraal stellen wij

$$A_n = \frac{(-1)^n}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{n\pi}{2} \qquad B_n = \frac{(-1)^n}{\sqrt{\pi}} \cos \frac{n\pi}{2}$$

zoodat deze wordt

$$L_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n \sin \left(xu - \frac{n\pi}{2} \right) du \quad \ldots \quad (10)$$

3. Deze tweede integraal bezit ook de eigenschappen in de vergelijkingen (4) en (5) uitgedrukt. Differentieert men toch, dan komt

$$L'_n(x) = 2xL_n(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^{n+1} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du$$

$$= 2xL_n(x) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^{n+1} \sin\left(xu - \frac{(n+1)\pi}{2}\right) du$$

of

$$L'_n(x) = 2xL_n(x) - L_{n+1}(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Differentieert men opnieuw dan vindt men met gebruikmaking van de differentiaalvergelijking (3) waaraan L_n voldoet

$$(2n+2)\,L_n - 2x\,L_{n+1} + L_{n+2} = 0$$

waaruit als men n door $n-2$ vervangt, volgt

$$L_n - 2x\,L_{n-1} + 2(n-1)\,L_{n-2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

welke vergelijking overeenkomt met (5).

Vervangt men in (12) n door $n+1$ dan vindt men

$$L_{n+1} = 2x\,L_n - 2n\,L_{n-1} .$$

Substitueert men dit in (11) dan wordt deze

$$L_n'(x) = 2n\,L_{n-1}(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad (13)$$

4. Ontwikkelen we nu de tweede integraal naar positieve machten van x, dan onderscheiden we twee gevallen.

Is n even, dan is

$$L_n(x) = \frac{(-1)^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n \sin xu\, du$$

$$= \frac{(-1)^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \sum_0^\infty (-1)^k \frac{x^{2k+1}}{(2k+1)!} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^{2k+n+1}\, du$$

$$= \frac{(-1)^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \cdot 2^n \sum_0^\infty (-1)^k \left(\frac{n+2k}{2}\right)! \frac{(2x)^{2k+1}}{(2k+1)!}$$

dus

$$L_{2m}(x) = \frac{(-1)^m}{\sqrt{\pi}} 2^{2m} \cdot m!\, e^{x^2} \left[2x - (m+1)\frac{(2x)^3}{3!} + (m+1)(m+2)\frac{(2x)^5}{5!} - \ldots \right] \quad (14)$$

Is n oneven, dan is

$$L_n(x) = \frac{(-1)^{\frac{n+1}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^n \cos xu \, du$$

$$= \frac{(-1)^{\frac{n+1}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} 2^n \sum_0^\infty (-1)^k \left(\frac{n+2k-1}{2}\right)! \frac{(2x)^{2k}}{(2k)!}$$

of

$$L_{2m+1}(x) = \frac{(-1)^{m+1}}{\sqrt{\pi}} 2^{2m+1} m! e^{x^2} \left[1 - (m+1)\frac{(2x)^2}{2!} + (m+1)(m+2)\frac{(2x)^4}{4!} - \ldots\right] \quad (15)$$

Beide reeksen convergeeren voor alle eindige waarden van x.

Hieruit vindt men gemakkelijk

$$L_n(0) = \begin{cases} 0 & (n \text{ even}) \\ \dfrac{(-1)^{\frac{n+1}{2}} 2^n \left(\frac{n-1}{2}\right)!}{\sqrt{\pi}} & (n \text{ oneven}) \end{cases} \quad \ldots \quad (16)$$

5. Van belang is het de waarde van $L_n(x)$ voor zeer groote waarden van x te bepalen. Daartoe leiden we uit

$$\frac{d^2 H_n}{dx^2} - 2x \frac{dH_n}{dx} + 2n H_n = 0$$

en

$$\frac{d^2 L_n}{dx^3} - 2x \frac{dL_n}{dx} + 2n L_n = 0$$

af

$$H_n \frac{d^2 L_n}{dx^2} - L_n \frac{d^2 H_n}{dx^2} - 2x \left(H_n \frac{dL_n}{dx} - L_n \frac{dH_n}{dx}\right) = 0$$

zoodat

$$H_n \frac{dL_n}{dx} - L_n \frac{dH_n}{dx} = C e^{x^2}$$

waarin C de integratieconstante voorstelt.

Met behulp van (4) en (13) wordt dit

$$2n [H_n L_{n-1} - L_n H_{n-1}] = C e^{x^2}.$$

Stellen we, om de constante te bepalen $x = 0$ dan komt voor

n even $\quad 2n H_n(0) L_{n-1}(0) = C$

n oneven $\quad -2n L_n(0) H_{n-1}(0) = C$

waaruit telkens, met behulp van (4) en (13) volgt

$$C = \frac{2^{n+1} n!}{\sqrt{\pi}}$$

zoodat

$$H_n(x)\,L_{n-1}(x) - L_n(x)\,H_{n-1}(x) = \frac{2^n(n-1)!}{\sqrt{\pi}}\,e^{x^2} \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Wanneer nu x een zeer groote waarde heeft kunnen we stellen

$$H_n(x) \equiv (2x)^n \qquad H_{n-1}(x) \equiv (2x)^{n-1}$$

$$L_n(x) \equiv \frac{B_n}{x^{n+1}}\,e^{x^2}$$

waaruit blijkt dat

$$B_n = \frac{\sqrt{\pi}}{n!}$$

en dus

$$L_n(x) \equiv \frac{n!}{\sqrt{\pi}}\,\frac{e^{x^2}}{x^{n+1}} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

6. Bepalen we nu de som van eenige reeksen die we later noodig hebben.

Vooreerst willen we bepalen

$$\sum_0^\infty{}' (-1)^k \frac{H_{2k}(x)\,H_{2k}(a)}{(2k)!} = P \quad \text{en} \quad \sum_0^\infty (-1)^k \frac{H_{2k+1}(x)\,H_{2k+1}(a)}{(2k+1)!} = Q.$$

Schrijven we hierin voor H_{2k} en H_{2k+1} hare waarden uit (9) dan vinden we

$$P = \frac{1}{\pi}\,e^{x^2+a^2}\int_0^\infty e^{-\frac{v^2}{4}}\cos av\,dv\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\cos xu\,du\sum_0^\infty (-1)^k\frac{(uv)^{2k}}{(2k)!}$$

$$Q = \frac{1}{\pi}\,e^{x^2+a^2}\int_0^\infty e^{-\frac{v^2}{4}}\sin av\,dv\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\sin xu\,du\sum_0^\infty (-1)^k\frac{(uv)^{2k+1}}{(2k+1)!}$$

waarin

$$\sum_0^\infty (-1)^k\frac{(uv)^{2k}}{(2k)!} = \cos uv \qquad \sum_0^\infty (-1)^k\frac{(uv)^{2k+1}}{(2k+1)!} = \sin uv.$$

Nu is

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\cos xu\cos uv\,du = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\left[\cos(x+v)\,u + \cos(x-v)\,u\right]du$$

en

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\sin xu\sin uv\,du = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\left[\cos(x-v)\,u - \cos(x+v)\,u\right]du.$$

Herleidt men deze met behulp der vergelijking

$$\int_0^\infty e^{-p^2u^2} \cos \lambda pu du = \frac{\sqrt{\pi}}{2p} e^{-\frac{\lambda^2}{4}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

dan vindt men

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \cos xu \cos uv du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-x^2-v^2} (e^{2xv} + e^{-2xv})$$

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \sin xu \sin uv du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-x^2-v^2} (e^{2xv} - e^{-2xv})$$

en

$$P = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{5v^2}{4}} \cos av (e^{2xv} + e^{-2xv}) dv$$

$$Q = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{5v^2}{4}} \sin av (e^{2xv} - e^{-2xv}) dv.$$

Om deze integralen te bepalen merken we op dat de vergelijking (a) ook geldig is voor eene complexe-waarde van λ. Stellen we daarom $\lambda = a + ib$, dan vinden we door splitsing gemakkelijk

$$\left.\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-p^2u^2} \cos apu (e^{bpu} + e^{-bpu}) du &= \frac{\sqrt{\pi}}{p} e^{-\frac{a^2}{4}+\frac{b^2}{4}} \cos \frac{ab}{2} \\ \int_0^\infty e^{-p^2u^2} \sin apu (e^{bpu} - e^{-bpu}) du &= \frac{\sqrt{\pi}}{p} e^{-\frac{a^2}{4}+\frac{b^2}{4}} \sin \frac{ab}{2} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (b)$$

zoodat

$$P = \frac{1}{\sqrt{5}} e^{\frac{4(x^2+x^2)}{5}} \cos \frac{4ax}{5} = \sum_0^\infty (1)^k \frac{H_{2k}(x) H_{2k}(a)}{(2k)!} \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$Q = \frac{1}{\sqrt{5}} e^{\frac{4(x^2+x^2)}{5}} \sin \frac{4ax}{5} = \sum_0^\infty (-1)^k \frac{H_{2k+1}(x) H_{2k+1}(a)}{(2k+1)!} \quad . \quad (20)$$

Onderzoeken we op dezelfde wijze de reeks

$$S = \sum_0^\infty \frac{\theta^n H_n(n) H_n(a)}{2^n \, . \, n!}$$

waarin θ eene grootheid voorstelt inliggende tusschen 0 en 1. De invoering dezer grootheid is noodig daar anders de reeks divergeert. Schrijft men weer voor de functies H_n de integraalvormen dan vindt men

$$\frac{\theta^n H_n(x) H_n(x)}{2^n \,.\, n!} = \frac{\theta^n e^{x^2+\alpha^2}}{\pi \,.\, 2^n \,.\, n!} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u^2+v^2}{4}} u^n v^n \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) \cos\left(\alpha v - \frac{n\pi}{2}\right) du dv$$

dus

$$\sum_0^\infty \frac{\theta^n H_n(x) H_n(\alpha)}{2^n \,.\, n!} = \frac{1}{\pi} e^{x^2+\alpha^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u^2+v^2}{4}} \cos xu \cos \alpha v \sum_0^\infty \frac{\left(\frac{\theta uv}{2}\right)^{2k}}{(2k)!} du dv$$

$$+ \frac{1}{\pi} e^{x^2+\alpha^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u^2+v^2}{4}} \sin xu \sin \alpha v \sum_0^\infty \frac{\left(\frac{\theta uv}{2}\right)^{2k+1}}{(2k+1)!} du dv$$

$$= \frac{1}{2\pi} e^{x^2+\alpha^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u^2+v^2}{4}} \cos xu \cos \alpha v \left(e^{\frac{\theta uv}{2}} + e^{-\frac{\theta uv}{2}}\right) du dv$$

$$+ \frac{1}{2\pi} e^{u^2+\alpha^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u^2+v^2}{4}} \sin xu \sin \alpha v \left(e^{\frac{\theta uv}{2}} - e^{-\frac{\theta uv}{2}}\right) du dv.$$

Met behulp van bovenstaande formule (b) vindt men nu

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \cos xu \left(e^{\frac{\theta uv}{4}} + e^{-\frac{\theta uv}{2}}\right) du = 2\sqrt{\pi}\, e^{-x^2+\frac{\theta^2 v^2}{4}} \cos \theta xv$$

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \sin xu \left(e^{\frac{\theta uv}{2}} - e^{-\frac{\theta uv}{2}}\right) du = 2\sqrt{\pi}\, e^{-x^2+\frac{\theta^2 v^2}{4}} \sin \theta xv$$

dus

$$S = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{\alpha^2} \int_0^\infty e^{-\frac{(1-\theta^2)v^2}{4}} \cos(\alpha - \theta x)\, v\, dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

of na toepassing van formule (a)

$$S = \frac{1}{\sqrt{1-\theta^2}} e^{\alpha^2 - \frac{(\alpha-\theta x)^2}{1-\theta^2}} = \sum_0^\infty \frac{\theta^n H_n(x) H_n(\alpha)}{2^n \,.\, n!} \quad , \quad . \quad . \quad (22)$$

Men ziet hieruit dat de reeks divergent is wanneer $\theta = 1$.

7. Stellen we ons nu voor eene functie $f(x)$ van eene reëele veranderlijke te ontwikkelen naar de functies $H_n(x)$. Zij

$$f(x) = A_0 H_0(x) + A_1 H_1(x) + A_2 H_2(x) + \ldots$$

Met behulp der vergelijkingen (6) en (7) vinden we dan

$$A_n = \frac{1}{2^n \,.\, n!\,\sqrt{\pi}} \int_{\infty}^{-\infty} e^{-\alpha^2} f(\alpha)\, H_n(\alpha)\, d\alpha.$$

Om nu te bepalen onder welke voorwaarden eene functie ontwikkelbaar is in dezen vorm, sommeeren we het tweede lid waarin bovenstaande waarden van A_n zijn aangenomen. Zij deze som S, dan is

$$S = \lim_{\theta=1} \sum_{0}^{\infty} \theta^n A_n H_n(x) \quad ^1)$$

waarin

$$\sum_{0}^{\infty} \theta^n A_n H_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} f(\alpha)\, d\alpha \sum_{0}^{\infty} \frac{\theta^n H_n(x)\, H_n(\alpha)}{2^n \,.\, n!}$$

of, volgens (21)

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\alpha)\, d\alpha \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{(1-\theta^2)\,\beta^2}{4}} \cos(\alpha - \theta x)\, \beta\, d\beta$$

dus

$$S = \lim_{\theta=1} \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{(1-\theta^2)\,\beta^2}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\alpha) \cos(\alpha - x)\, \beta\, d\alpha$$

of

$$S = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{\infty} d\beta \int_{-\infty}^{\infty} f(\alpha) \cos(\alpha - x)\, \beta\, d\alpha.$$

Nu weten we dat het tweede lid dezer vergelijking gelijk is aan $f(x)$, wanneer deze functie van $-\infty$ tot ∞ aan de voorwaarden van DIRICHLET voldoet, zoodat onder die voorwaarden bovenstaande ontwikkeling geldig is.

8. Geven we nu eenige voorbeelden van deze ontwikkeling.

I. Zij $f(x) = x^p$, dan is dus

$$x^p = A_0 H_0 + A_1 H_1 + A_2 H_2 + \ldots$$

waarin

$$A_n = \frac{1}{2^n \,.\, n!} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^p\, H_n\, e^{-x^2}\, dx\,.$$

Deze integraal is nul, wanneer $x^p\, H_n$ een oneven functie is, dus

---

[1]) Het denkbeeld der invoering dezer grootheid θ, werd ontleend aan eene opmerking van Prof. P. DEBYE.

als $n+p$ oneven is; voorts is deze integraal nul wanneer $p<n$. Stellen we dus $p+n$ even en $n \leqq p$.

Met behulp van (2) is dan

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^p H_n e^{-x^2} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} x^p \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2})\, dx$$

$$= (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} x^p \frac{d}{dx}\left(\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} e^{-x^2}\right) dx$$

$$= (-1)^{n-1} p \int_{-\infty}^{\infty} x^{p-1} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} e^{-x^2} dx$$

dus

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^p H_n e^{-x^2} dx = p \int_{-\infty}^{\infty} x^{p-1} H_{n-1} e^{-x^2} dx .$$

Hieruit volgt gemakkelijk

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^p H_n e^{-x^2} dx = \frac{p!}{2^{p-n} \frac{p-n!}{2}} \sqrt{\pi}$$

en

$$A_n = \frac{p!}{2^p \frac{p-n}{2}! \, n!}$$

Men kan dit resultaat zoo schrijven

$$(2z)^p = H_p + \frac{p(p-1)}{1!} H_{p-2} + \frac{p(p-1)(p-2)(p-3)}{2!} H_{p-4} + \ldots$$

dat in vorm zeer veel overeenkomst vertoont met vergelijking (1).

II. Ontwikkelen we in de tweede plaats de functie

$$e^{2\beta x - \beta^2} = A_0 H_0 + A_1 H_1 + A_2 H_2 + \ldots$$

dan is

$$A_n = \frac{1}{2^n \, . \, n!} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha-\beta)^2} H_n(\alpha)\, d\alpha .$$

Om de integraal te bepalen, stelle men $\alpha = y + \beta$, dan is

$$A_n = \frac{1}{2^n \, . \, n!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y+\beta)\, dy .$$

Nu kan $H_n(y+\beta)$ ontwikkeld worden in den vorm

$$H_n(y+\beta) = C_0 H_0(y) + C_1 H_1(y) + C_2 H_2(y) + \ldots C_n H_n(y)$$

en dan is

$$A_n = \frac{1}{2^n \cdot n!}\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} C_0\, e^{-y^2} H_0 dy$$

de andere termen toch geven geene bijdrage tot de integraal.

Nu is

$$H_n(y+\beta) = H_n(y) + \beta H_n'(y) + \ldots \quad \frac{\beta^n}{n!} H_n^{(n)}(y)$$

maar volgens (4)

$$H_n'(y) = 2n\, H_{n-1}(y)$$
$$H_n''(y) = 2^2\, n(n-1)\, H_{n-2}(y$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$H_n^{(n)}(y) = 2^n \cdot n!\, H_0(y)$$

derhalve

$$H_n(y+\beta) = H_n(y) + 2n\beta H_{n-1}(y) + 2^2 n(n-1\frac{\beta^2}{2!} H_{n-2}(y) + \ldots + 2^n \cdot n! \frac{\beta^n}{n!} H_0(y)$$

en

$$C_0 = 2^n \beta^n$$

zoodat

$$A_n = \frac{\beta^n}{n!\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\beta^n}{n!}$$

en

$$e^{2\beta x - \beta^2} = 1 + \frac{\beta}{1!} H_1(x) + \frac{\beta^2}{2!} H_2(x) + \frac{\beta^3}{3!} H_3(x) + \ldots$$

Vervangt men hierin x door $-x$, dan komt

$$e^{-2\beta x - \beta^2} = 1 - \frac{\beta}{1!} H_1(x) + \frac{\beta^2}{2!} H_2(x) - \frac{\beta^3}{3!} H_3(x) + \ldots$$

dus ook

$$e^{-\beta^2}\,\frac{e^{2\beta x} - e^{-2\beta x}}{2} = 1 + \frac{\beta^2}{2!} H_2 + \frac{\beta^4}{4!} H_4 + \ldots$$

$$e^{-\beta^2}\,\frac{e^{2\beta x} - e^{-2\beta x}}{2} = \frac{\beta}{1!} H_1 + \frac{\beta^3}{3!} H_3 + \frac{\beta^5}{5!} H_5 + \ldots$$

of stellende $\beta = i\gamma$

$$e^{\gamma^2} \cos 2\gamma x = \sum_0^\infty (-1)^k \frac{\gamma^{2k}}{(2k)!} H_{2k}(x)$$

$$e^{\gamma^2} \sin 2\gamma x = \sum_0^\infty (-1)^k \frac{\gamma^{2k+1}}{(2k+1)!} H_{2k+1}(x)$$

III. Ontwikkelen we nu eene discontinue functie.

Zij $f(x) = 1$ voor $0 < x < 1$ en $f(x) = 0$ voor $1 < x < 0$ dan is

$$f(x) = A_0 H_0 + A_1 H_1 + A_2 H_2 + \ldots$$

waarin

$$A_n = \frac{1}{2_n \,.\, n!} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\, d\alpha$$

Zij

$$I_n = \int_0^1 e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\, d\alpha = \int_0^1 (2\alpha H_{n-1} - 2(n-1) H_{n-2})\, e^{-\alpha^2} d\alpha$$

dan is

$$\int_0^1 2\alpha e^{-\alpha^2} H_{n-1} d\alpha = -\int_0^1 H_{n-1} d(e^{-\alpha^2}) = -(e^{-\alpha^2} H_{n-1})_0^1 + \int_0^1 e^{-\alpha^2} H_{n-1}'\, d\alpha$$

$$= H_{n-1}(0) - e^{-1} H_{n-1}(1) + 2(n-1) \int_0^1 e^{-\alpha^2} H_{n-2} d\alpha$$

zoodat

$$I_n = H_{n-1}(0) - e^{-1} H_{n-1}(1) \qquad (n > 0)$$

Daar nu $H_{n-1}(0)$ verdwijnt voor even waarden van n, zoo schrijven we

$$I_{2k} = -e^{-1} H_{2k-1}(1) \qquad (k > 0)$$

$$I_{2k+1} = -e^{-1} H_{2k}(1) + H_{2k}(0) \qquad (k \geq 0)$$

Deze coefficienten voldoen aan de vergelijking

$$I_{2k+1} - 2I_{2k} + 2(2k-1) I_{2k-1} = H_{2k}(0) + 2(2k-1) H_{2k-2}(0) -$$
$$- e^{-1} [H_{2k}(1) - 2H_{2k-1}(1) + 2(2k-1) H_{2k-2}(1)]$$

waarvan het tweede lid verdwijnt volgens (5).

Men heeft dus de betrekking

$$I_{2k+1} - 2I_{2k} + 2(2k-1) I_{2k-1} = 0 \qquad (k > 0).$$

Even zoo vindt men

$$I_{2k} - 2 I_{2k-1} + 2(2k-2) I_{2k-2} = (-1)^k 2 \,.\, \frac{(2k-2)!}{(k-1)!} \qquad (k > 1).$$

Hiermede zijn alle waarden van I bekend, wanneer nog I_1 en I_2 bekend zijn, en deze zijn

$$I_2 = \int_0^1 e^{-\alpha^2} (4\alpha^2 - 2)\, d\alpha = -2e^{-1}$$

$$I_2 = \int_0^1 e^{-\alpha^2} 2\alpha\, d\alpha = 1 - e^{-1}.$$

Voor $n = 0$ wordt het 2e lid der ontwikkeling de limiet voor $\theta = 1$ van

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 e^{-\alpha^2}\,d\alpha \sum_0^\infty \frac{\theta^n H_n(0)\,H_n(\alpha)}{2_n \,.\, n!}$$

of volgens (22) van

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1-\theta^2}}\, e^{-\frac{\alpha^2}{1-\theta^2}}\,d\alpha .$$

Stel $\frac{\alpha}{\sqrt{1-\theta^2}} = \beta$, dan wordt dit

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{1}{\sqrt{1-\theta^2}}} e^{-\beta^2}\,d\beta$$

dus de limiet voor $\theta = 1$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\beta^2}\,d\beta = \tfrac{1}{2}\,.$$

Op dezelfde wijze vindt men dat het tweede lid voor $x = 1$ voorstelt de waarde $\frac{1}{2}$.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt eene mededeeling aan getiteld: *„Een bilineaire congruentie van rationale biquadratische ruimtekrommen."*

1. De basiskrommen der bundels van kubische oppervlakken begrepen in een net $[\Phi^3]$ vormen een bilineaire congruentie [1]). Wanneer alle oppervlakken van het net een ruimtekromme ϱ^5 van het geslacht *een* gemeen hebben, en bovendien door twee vaste punten H_1, H_2 gaan, dan snijden elke twee Φ^3 elkaar nog volgens een rationale kromme ϱ^4, welke in 10 punten op ϱ^5 rust [2]). Een derde Φ^3 snijdt ϱ^4 in 12 punten, waarvan 10 op ϱ^5 liggen; de overige 2 zijn H_1 en H_2. Door een willekeurig punt P gaat *een* ϱ^4; kiest men P op een trisecante t van ϱ^5, dan bevatten alle Φ^3 door P de rechte t en ϱ^4 wordt vervangen door het samenstel van t en een τ^3, die haar snijdt, en ϱ^5 in 7 punten ontmoet.

---

[1]) Zie mijn mededeeling in deze *Verslagen*, deel XXII, bl. 756. Daar is nader beschouwd het geval dat alle Φ^3 een ruimtekromme ϱ^5 van geslacht *twee* gemeen hebben, zoodat er een bilineaire congruentie van *elliptische* biquadratische krommen wordt gevormd.

[2]) Zie b.v. Sturm, *Synthetische Untersuchungen über Flächen dritter Ordnung* (bl. 215 en 233).

2. Om den graad te bepalen van het regelvlak der trisecanten t, merken wij op, dat elk punt van ϱ^5 twee trisecanten draagt, zoodat ϱ^5 dubbelkromme is van het bedoelde regelvlak (t). Wij kunnen nu aantoonen dat een bisecante b buiten ϱ^5 slechts *een* trisecante snijdt, waaruit dan volgt, dat (t) van den vijfden graad moet zijn.

De bisecanten b, welke op de bisecante b_0 rusten, vormen een regelvlak (b) van den graad 7, waarop b_0 viervoudige rechte is. In een vlak door b_0 liggen drie bisecanten; daar men aan elk dier drie rechten het snijpunt der andere twee kan toevoegen, waardoor een overeenkomst (1,1) wordt tot stand gebracht tusschen de rechten b en de punten van ϱ^5, is (b) van het geslacht *een*. Een vlakke doorsnede van (b) heeft dus 14 dubbelpunten. Hiervan liggen 5 op ϱ^5, 6 in het op b_0 gelegen viervoudige punt; de overige 3 worden vertegenwoordigd door een drievoudig punt, afkomstig van een trisecante, die op b_0 rust. Daar b_0 in elk van haar snijpunten met ϱ^5 twee trisecanten ontmoet, is (t) dus een regelvlak van den vijfden graad. [1])

3. Een ϱ^4, die ϱ^5 in S snijdt, vormt met haar de basis van een bundel (Φ^3), waarvan de exemplaren elkaar in S aanraken. Wij beschouwen nu in het net $[\Phi^3]$ twee bundels (Ψ^3) en (Ω^3), en voegen aan elk oppervlak Ψ^3 het oppervlak Ω^3 toe, waardoor het in S wordt aangeraakt. De daardoor projectief geworden bundels brengen een figuur van den 6^{en} graad voort, die samengesteld is uit het oppervlak Φ^3 dat de beide bundels gemeen hebben en een oppervlak Σ^3. Op een rechte l door S wordt door (Ψ^3) en (Ω^3) een verwantschap (2,2) bepaald; een der coïncidenties ligt in S, omdat l in S door twee overeenkomstige oppervlakken wordt aangeraakt. De overige drie zijn snijpunten van l met de bovengenoemde figuur van den 6^{en} graad; deze heeft dus in S een drievoudig punt, waaruit volgt, dat S dubbelpunt is van Σ^3. De krommen ϱ^4, die ϱ^5 in S ontmoeten, vormen dus een kubisch oppervlak door ϱ^5, dat in S een dubbelpunt bezit; ϱ^5 is bijgevolg een *singuliere kromme van de derde orde* voor de congruentie $[\varrho^4]$.

Door S gaan 6 rechten van Σ^3; daartoe behooren de beide trisecanten t, die elkaar in S ontmoeten; de overige vier zijn *singuliere bisecanten* der congruentie. Zulk een rechte p wordt door ∞^1 krommen ϱ^4 in twee punten gesneden, waarvan een met S samenvalt (singuliere bisecante der *eerste soort).*

Dezelfde eigenschap bezitten de ∞^2 stralen h, die door de *hoofdpunten* H_1, H_2 kunnen getrokken worden.

---

[1]) Andere eigenschappen der ϱ^5 van het geslacht 1 vindt men in mijn mededeeling „Ruimtekrommen van den vijfden graad en het eerste geslacht" in deel VIII (bl. 451) van deze *Verslagen.*

4. Een willekeurige rechte r door een punt P wordt door *een* ϱ^4 in een puntenpaar R, R' gesneden; de meetkundige plaats dier punten is een oppervlak Π van den 5^{den} graad met drievoudig punt P.

Ligt P op ϱ^5, dan bestaat Π^5 uit het oppervlak Σ^3 behoorende bij $S \equiv P$ en een quadratisch kegelvlak, waarvan de ribben *singuliere bisecanten* q zijn. Elke rechte q is bisecante van ∞^1 krommen der $[\varrho^4]$.

Is, omgekeerd, q bisecante van een ϱ^4 en tevens secante van ϱ^5, dan behoort het kubisch oppervlak door ϱ^4, ϱ^5 en q tot $[\Phi^3]$; dus wordt q door de oppervlakken van dit net gesneden in de puntenparen van een I^2, is derhalve bisecante van ∞^1 krommen ϱ^4 (singuliere bisecante der *tweede soort*).

De rechten q die in een punt P samenkomen, behooren tot de gemeenschappelijke ribben van twee kegels, die tot richtlijnen hebben de ϱ^4 door P en de singuliere kromme ϱ^5. Deze kegels gaan door de 10 snijpunten van ϱ^4 en ϱ^5; van de 15 gemeenschappelijke ribben zijn dus 5 in rechten q gelegen. Daar een vlak 5 punten S, dus 10 rechten q bevat, vormen de *singuliere bisecanten der tweede soort* een congruentie (5,10), die ϱ^5 tot singuliere kromme der tweede orde heeft.

De kubische kegel k^3, welke een ϱ^4 uit een van haar punten P projecteert, heeft een dubbelribbe in de trisecante u van ϱ^4, die door P gaat. Deze is tevens dubbelrechte van het oppervlak Π^5. Tot de doorsnede van Π^5 en k^3 behoort vooreerst de kromme ϱ^4; verder de singuliere bisecanten h_1, h_2 die H_1 en H_2 met P verbinden, terwijl u voor vier gemeenschappelijke rechten moet gerekend worden; de rest der doorsnede bestaat uit de 5 rechten q, die in P samenkomen.

Daar u met ϱ^4 en ϱ^5 een Φ^3 bepaalt, wordt zij door het net $[\Phi^3]$ in de drietallen van een involutie I^3 gesneden, is dus *singuliere trisecante* der congruentie (gemeenschappelijke bisecante van ∞^1 krommen ϱ^4).

5. Beschouwen wij thans de *quadrupelinvolutie* (Q^4), welke de congruentie $[\varrho^4]$ in een vlak φ bepaalt. Zij heeft *vijf singuliere punten der derde orde* in de vijf doorgangen Sk der singuliere kromme ϱ^5. De monoïde $\Sigma^3{}_k$ snijdt φ volgens de nodale kromme $\sigma^3{}_k$, waarvan de punten in de drietallen van een I^3 zijn gerangschikt, die met S_k quadrupels van (Q^4) vormen; σ_k bevat ook de overige punten S (§ 3).

Als het punt Q een rechte l doorloopt, beschrijven de overige drie punten Q' van zijn quadrupel een kromme λ, die driemaal door elk der punten S_k gaat. De krommen λ en λ^*, die bij l en l^* behooren, hebben, behalve de 45 in de punten Sk gelegen door-

sneden, de drie punten gemeen welke een quadrupel vormen met ll^*; bovendien nog zooveel puntenparen als de graad van λ bedraagt. Immers, als l^* door λ in L^* wordt gesneden, dan bevat l een punt L van het door L^* bepaalde quadrupel, en de overige twee daartoe behoorende punten zijn snijpunten van λ en λ^*. De graad x dier krommen vindt men dus uit $x^2 = 2x + 48$; derhalve is $x = 8$.

De coïncidenties der I^3 op de singuliere kromme σ_1^3 zijn tevens coïncidenties der (Q^4). Elk punt S levert twee coïncidenties; de meetkundige plaats γ der coïncidenties heeft dus in S_1 6 punten met σ_1^3 gemeen; verder twee in elk der overige 4 punten S en 4 in de coïncidenties der I^3. Hieruit volgt, dat de *coïncidentiekromme* γ van den zesden graad is.

(Q^4) bestaat uit de viertallen basispunten der bundels van kubische krommen behoorende tot een net met de *vaste* basispunten S_k. Elk punt van γ^6 is dubbelpunt van een tot het net behoorende kromme.

6. De transformatie (Q,Q') zet een kegelsnede om in een kromme van den graad 16, met zesvoudige punten in S_k. Voor de kegelsnede τ^2 door de vijf punten S ontaardt deze figuur in de vijf krommen σ^3 en een rechte u, die de drietallen van punten Q' bevat, overeenkomende met de punten Q van τ^2; dus is u een singuliere trisecante van $[\varrho^4]$. Omgekeerd wordt een in φ gelegen bisecante u omgezet in een figuur van den 8^{en} graad, waartoe u zelf tweemaal behoort; daar de aanvullende figuur driemaal geteld moet worden en de punten S_k moet bevatten, is zij de kegelsnede τ^2. Derhalve draagt φ slecht *een* rechte u, en vormen de *singuliere trisecanten* van $[\varrho^4]$ *een congruentie* (1,1).

Het trisecantenoppervlak van ϱ^5 snijdt φ in een kromme τ^5 met 5 dubbelpunten in S_k. Met u heeft τ^5 vijf punten T_k gemeen; ieder van deze punten bepaalt een quadrupel (Q^4), waarvan één punt op τ^2 ligt, terwijl de overige twee op u zijn gelegen. Door de transformatie (Q,Q') wordt τ^5 dus omgezet in een kromme van den 10^{en} graad, τ^{10}. Deze is blijkbaar de doorgang van het oppervlak gevormd door de kubische ruimtekrommen τ^3, welke met de trisecanten t tot ontaarde krommen van $[\varrho^4]$ zijn verbonden.

Met σ_1^3 heeft τ^5, buiten de singuliere punten S, drie punten gemeen; immers in S_1 liggen 4 snijpunten en in elk der overige vier punten S twee; dus is S_1 een drievoudig punt op de kromme τ^{10}.

De krommen τ^3 vormen dus een *oppervlak van den tienden graad*, met drievoudige kromme ϱ^5.

Van de snijpunten van τ^5 met γ^6 liggen $5 \times 2 \times 2 = 20$ in de punten S; in elk der overige 10 wordt een trisecante t gesneden door de overeenkomstige kubische kromme τ^3. Hieruit volgt, dat de

meetkundige plaats der punten (t, τ^3) een *ruimtekromme van den tienden graad* is.

7. De puntenparen Q,Q', die collineair zijn met een punt P, liggen (§ 4) op een kromme π^5, welke door de punten S_k gaat. Als Q de rechte l doorloopt, omhult QQ' dus een kromme der 5e klasse. De punten Q' beschrijven dan (§ 5) een kromme λ^8, die driemaal door de punten S gaat, dus verder nog 25 punten met π^5 gemeen heeft; 5 daarvan verbinden een punt Q' van λ^8 met een punt Q van l; de overige vormen 10 paren Q',Q'', zoodat $Q'Q''$ door P gaat. Hieruit volgt dat de drietallen der op λ^8 gelegen involutie $(Q')^3$ driehoeken vormen, die beschreven zijn om een kromme (*involutiekromme*) van de *tiende klasse*, $(q)_{10}$.

Voor een punt S_k ontaardt π^5 in de kromme σ_k^3 en *twee singuliere rechten* s_k en s_k^* (verg. § 4); zulk een rechte draagt een involutie I^2 van paren Q,Q'. Een paar wordt gevormd door S_k en het snijpunt van s_k met u; daar de overige twee punten [1]) van het quadrupel op u liggen, zullen de paren Q'',Q''', die de paren Q,Q' tot groepen van (Q^4) aanvullen, op een *kegelsnede* σ_k^2 liggen. Daar s_k met de kromme σ_l^3, buiten S_k, twee punten gemeen heeft, gaat σ_k^2 door de vier punten S_l. In de transformatie (Q,Q') komt s_k overeen met de figuur van den 8en graad, die samengesteld is uit s_k zelf, σ_k^3 en tweemaal σ_k^2; deze figuur gaat, zooals het behoort, driemaal door de punten S.

Elke singuliere rechte s is dubbelraaklijn van de bovengenoemde involutiekromme $(q)_{10}$, want zij draagt twee paren Q',Q'', waarvoor het punt Q snijpunt is van σ^2 met l. De singuliere rechte u is zevenvoudige raaklijn van $(q)_{10}$; immers vooreerst snijdt l de kegelsnede τ^2 in twee punten, die elk een drietal der op u gelegen I^3 bepalen, waardoor u zesmaal tot raaklijn wordt gestempeld; maar buitendien bevat u het puntenpaar Q',Q'' aangewezen door het snijpunt Q van u met l.

De krommen $(q)_{10}$ en $(q)_{10}^*$ behoorende bij l en l^* hebben dus gemeen de rechte u, die 49 gemeenschappelijke raaklijnen vervangt en de 10 rechten s, die ieder vier van die raaklijnen vertegenwoordigen; de overige 11 vinden wij in de 3 rechten aangewezen door het punt ll^* en de 8 die bepaald worden door de snijpunten van l^* met λ^8 (verg. § 5).

De krommen σ_1^3 en σ_2^3 hebben de punten S_3, S_4, S_5 gemeen en snijden elkaar tweemaal in S_1 en S_2; de overige twee snijpunten V_{12} en V_{12}' vormen met S_1 en S_2 een quadrupel. Hieruit volgt terloops

[1]) Een dier punten ligt op s_k^* en vormt met S_k een paar der op die rechte gelegen I^2.

dat door elke twee punten van ϱ_5 slechts *een* kromme van $[\varrho_4]$ gaat.

De in $\sigma^3{}_1$ beschreven involutiedriehoeken $Q'Q''Q'''$ omhullen een kromme der vierde klasse (immers S_1 behoort tot twee dier driehoeken); deze involutiekromme heeft u tot drievoudige raaklijn, want u draagt een drietal punten die met S_1 een groep der (Q^4) vormen. Dus vertegenwoordigt u negen gemeenschappelijke raaklijnen der involutiekrommen die bij S_1 en S_2 behooren; de rechte $V_{12}V_{12}'$ is ook een gemeenschappelijke raaklijn; de overige zes zijn blijkbaar singuliere rechten s en vormen drie paren, die resp. door S_3, S_4, S_5 gaan.

De singuliere rechte s_k^* wordt door de kegelsnede $\sigma^2{}_k$ in twee punten gesneden, die een quadrupel vormen met twee punten van s_k; deze liggen dus op $\sigma^{*2}{}_k$. Derhalve zijn s_k en s_k^* overstaande zijden van *een* involutievierhoek, die S_1 tot nevenhoekpunt heeft. Ook de beide in S_1 gelegen concidenties der (Q^4) bepalen quadrupels, waarvoor S_1 nevenhoekpunt is. Men ziet gemakkelijk dat er geen andere quadrupels zijn, waarvan twee overstaande zijden elkaar in S_1 snijden. Hieruit volgt dat een willekeurig punt *nevenhoekpunt* is van *drie* vierhoeken.

8. Zij (φ^3) een bundel behoorende tot het net $[\varphi^3]$, dat door het net $\lceil \Phi^3 \rceil$ op het vlak φ wordt ingesneden. De meetkundige plaats der punten, welke dezelfde poolrechte hebben met betrekking tot een kromme γ^p en de krommen van een bundel (φ^n), is een kromme ψ van den graad $2n + p - 3$ [1]), dus een kromme van den graad 9, als men voor γ^p neemt de coïncidentiekromme γ^6. In de punten S_k heeft ψ^9, evenals γ^6, dubbelpunten en daar dezelfde raaklijnen als γ^6; de beide krommen hebben in S_k dus 30 punten gemeen. Verder gaan zij beide door de 12 dubbelpunten van den bundel (φ^3). In elk van de overige 12 gemeenschappelijke punten D wordt γ^6 door ψ^9 aangeraakt, hetgeen beteekent dat daar de krommen van een tot $[\varphi^3]$ behoorenden bundel elkaar osculeeren. In (Q^4) komen dus *twaalf* groepen voor, waarin telkens *drie* punten zijn samengevallen.

In elk der 12 punten D wordt γ^6 aangeraakt door de *complementaire kromme* γ^{12}, waarin γ^6 door de transformatie (Q, Q') wordt omgezet; deze is de meetkundige plaats der puntenparen, die de coïncidenties van (Q^4) tot quadrupels aanvullen. De figuur van den graad 48, waarin γ^6 wordt getransformeerd, bestaat uit γ^6 zelf, uit de 5 krommen σ_k^3, elk tweemaal geteld, en de complementaire kromme; deze is dus inderdaad van den graad 12. Met τ^2 heeft zij 4 punten gemeen, afkomstig van de 4 coïncidenties der op u gelegen

[1]) Zie b.v. Cremona-Curtze, *Einleitung in eine geometrische Theorie der ebenen Curven*, bl. 121.

I^3; de overige 20 liggen in de punten S_k. Hieruit blijkt dat γ^{12} *viervoudige* punten heeft in de 5 singuliere punten S.

In S_k hebben γ^{12} en γ^6 dus $5 \times 4 \times 2 = 40$ punten gemeen; verder raken ze elkaar in de 12 punten D. De overige 8 snijpunten zijn afkomstig van quadrupels, waarvan tweemaal twee punten zijn samengevallen; dus bevat (Q^4) *vier* groepen, die elk uit *twee* coïncidenties bestaan.

Wiskunde. — De Heer J. C. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer M. J VAN UVEN: „*De theorie van* BRAVAIS (*over de fouten in de ruimte*) *voor de meerdimensionale ruimte, met toepassingen op de correlatie.*

(Mede aangeboden door den Heer W. KAPTEYN.)

Zoowel in de oorspronkelijke verhandeling van BRAVAIS: „Analyse mathématique sur les probabilités des erreurs de situation d'un point" [1]) als in de daarna verschenen artikelen over dit onderwerp [2]) is het vraagstuk van de verdeeling der fouten in de ruimte alleen onderzocht geworden voor de ruimten van twee en drie afmetingen. Slechts Prof. K. PEARSON heeft ook het geval van de ruimte van vier afmetingen behandeld [3]).

Het kan van belang zijn dit vraagstuk ook te behandelen voor de ruimte van een willekeurig aantal afmetingen, niet zoozeer met het oog op de meetkundige zijde van het probleem, als wel in verband met de leer der correlatie. Stellen we de quaestie, beschouwd van dit standpunt uit, dan luidt ze:

Gegeven zijn een aantal (σ) veranderlijken $u_1, u_2, \ldots u_\sigma$, die ieder op zichzelf de exponentieele wet van GAUSS volgen:

$$\delta W_i = \frac{h_i}{\sqrt{\pi}} e^{-h_i^2 u_i^2} \delta u_i$$

en daarbij dus alle waarden van $-\infty$ tot $+\infty$ kunnen doorloopen.

Verder zijn gegeven een zeker aantal (ϱ) lineaire functies $x_1, x_2, \ldots x_\varrho$ van de veranderlijken u_i, nl.:

[1]) A. BRAVAIS. „Anal. math. etc." Paris: Mémoires présentés par divers savants à l'Académie royale des sciences de l'Institut de France; T. 9 (1846), p. 255.

[2]) E. CZUBER. Theorie der Beobachtungsfehler. Leipzig, 1891, Teubner; p. 350.

M. D'OCAGNE. Sur la composition des lois d'erreurs de situation d'un point; Comptes Rendus T. 118 (1894), p. 512; Bulletin de la Soc. math. de France, T. 23 (1895), p. 65; Annales de la Soc. scientif. de Bruxelles, T. 18 (1894) p. 86.

S. H. BURBURY. On the Law of Error in the case of correlated variations; Report of the British Assoc. (65th m.) (1895), p. 621.

V. REINA. Sulla probabilità degli errori di situazioni di un punto nello spazio; Atti della R. Accad. dei Lincei, serie 5a, T. 6, sem. 1 (1897), p. 107.

[3]) K. PEARSON. Mathematical contributions to the Theory of Evolution: Regression; Phil. Trans. vol. 187 (1895), p. 253.

$$x_1 = a_{11}u_1 + a_{12}u_2 + \ldots + a_{1\sigma}u_\sigma,$$
$$x_2 = a_{21}u_1 + a_{22}u_2 + \ldots + a_{2\sigma}u_\sigma,$$
$$\vdots$$
$$x_\rho = a_{\rho 1}u_1 + a_{\rho 2}u_2 + \ldots + a_{\rho\sigma}u_\sigma.$$

De kans, dat x_j zich beweegt tusschen ξ_j en $\xi_j + d\xi_j$ $(j = 1, 2, \ldots \rho)$ wordt dan uitgedrukt door de formule

$$W = \sqrt{\frac{E}{\pi^\rho}} \cdot e^{-H} d\xi_1, d\xi_2 \ldots d\xi_\rho,$$

waarin

$$H = b_{11}\xi_1^2 + 2b_{12}\xi_1\xi_2 + \ldots + b_{\rho\rho}\xi_\rho^2.$$

Het doel van dit opstel is

1°. de coëfficienten b_{jk} van den kwadratischen vorm H en de grootheid E uit te drukken in de coëfficienten a_{ji},

2°. met behulp van de hier gevonden uitdrukkingen een nadere toelichting te geven van het begrip *correlatiecoëfficient.*

De kans op het gelijktijdig optreden van de waarden $u_1, u_2, \ldots u_\sigma$ is

$$dW = \frac{\prod_1^\sigma h_i}{\pi^{\frac{\rho}{2}}} e^{-\sum_1^\sigma h_i^2 u_i^2} \prod_1^\sigma du_i.$$

We beginnen met te stellen

$$h_i u_i = v_i \qquad (i = 1,2, \ldots \sigma)$$

en

$$a_{ji} = h_i a_{ji} \qquad (j = 1,2, \ldots \rho; \quad i = 1,2, \ldots \sigma).$$

Zoodoende vinden we

$$dW = \frac{1}{\pi^{\frac{\sigma}{2}}} e^{-\sum_1^\sigma v_i^2} \prod_1^\sigma dv_i$$

en

$$x_1 = a_{11}v_1 + a_{12}v_2 + \ldots + a_{1\sigma}v_\sigma,$$
$$x_2 = a_{21}v_1 + a_{22}v_2 + \ldots + a_{2\sigma}v_\sigma,$$
$$\vdots$$
$$x_\rho = a_{\rho 1}v_1 + a_{\rho 2}v_2 + \ldots + a_{\rho\sigma}v_\sigma.$$

We zullen voorloopig steeds met de coëfficienten a_{ji} blijven werken en alleen in het eindresultaat terugkeeren tot de coëfficienten a_{ji}.

Evenals Bravais voeren we nog $\sigma - \rho$ hulpveranderlijken in, nl.:

$$x_{\rho+1} = \sum_1^\sigma a_{\rho+1,i}\, v_i$$
$$\vdots$$
$$x_\sigma = \sum_1^\sigma a_{\sigma i}\, v_i$$

De substitutiedeterminant van $\begin{pmatrix} x_1, x_2, \ldots x_\sigma \\ v_1, v_2, \ldots v_\sigma \end{pmatrix}$ is dan

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11}, a_{12}, \ldots a_{1\sigma} \\ a_{21}, a_{22}, \ldots a_{2\sigma} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ a_{\sigma 1}, a_{\sigma 2}, \ldots a_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} = |a_{ji}|.$$

Het algebraïsch complement van a_{ji} noemen we A_{ji}.

Door de substitutie $\begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}$ gaat

$$H = \sum_1^\sigma v_i^2$$

over in

$$H = \sum_1^\sigma b_{jj}\, x_j^2 + 2 \sum_1^\sigma b_{jk}\, x_j\, x_k.$$

De functies $x_1, \ldots x_\rho$ zijn gegeven. We beschikken nu zóó over de overige $(x_{\rho+1}, \ldots x_\sigma)$, dat voldaan is aan

$$b_{jk} = 0 \quad \text{voor} \quad j = 1,2, \ldots \sigma \quad ; \quad k = \varrho + 1, \ldots \sigma.$$

Op deze wijze bereiken we, dat de $\sigma - \varrho$ ingevoerde hulpveranderlijken alleen in hun tweede machten voorkomen.

Lossen we v_i op uit de substitutievergelijkingen, dan vinden we

$$v_i = \frac{\sum_{j=1}^\sigma A_{ji} x_j}{\Delta} \qquad (i = 1,2 \ldots \sigma).$$

Derhalve komt er voor H

$$H = \sum_1^\sigma v_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^\sigma \left(\sum_{j=1}^\sigma A_{ji} x_j \right)^2}{\Delta^2} = \frac{\sum_{i=1}^\sigma (A_{1i} x_1 + A_{2i} x_2 + \ldots + A_{\sigma i} x_\sigma)^2}{\Delta^2} =$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^\sigma (A_{i1}^2 x_1^2 + 2 A_{1i} A_{2i} x_1 x_2 + \ldots + A_{\sigma i}^2 x_\sigma^2)}{\Delta^2} =$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^\sigma A_{1i}^2 . x_1^2 + 2 \sum_{i=1}^\sigma A_{1i} A_{2i} . x_1 x_2 + \ldots + \sum_1^\sigma A_{\sigma i}^2 . x_\sigma^2}{\Delta^2} =$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^\sigma \left(\sum_{j=1}^\sigma A_{ji}^2 \right) x_j^2 + 2 \sum_{j=1,k=1}^\sigma \left(\sum_{i=1}^\sigma A_{ji} A_{ki} \right) x_j\, x_k}{\Delta^2},$$

of als we

$$\frac{\sum_{i=1}^\sigma A_{ji}^2}{\Delta^2} = b_{jj} \quad ; \quad \frac{\sum_{i=1}^\sigma A_{ji} A_{ki}}{\Delta^2} = b_{jk} \,(= b_{kj})$$

stellen,

$$H = \sum_{j=1}^{\sigma} b_{jj}\, x_j^2 + 2 \sum_{j=1,k=1}^{\sigma} b_{jk}\, x_j\, x_k.$$

We moeten nu de coëfficienten b_{jj} en b_{jk} voor $j = 1, 2, \ldots \varrho$, $k = 1, 2, \ldots \varrho$ trachten uit te drukken in de coëfficienten van de gegeven substitutievergelijkingen:

$$x_1 = \Sigma\, a_{1i} v_i, \ldots, x_\varrho = \Sigma\, a_{\varrho i} v_i.$$

De eisch $b_{jh} = 0$ voor $h = \varrho + 1, \ldots \sigma$ komt neer op de voorwaarde

$$\sum_{i=1}^{\sigma} A_{ji} A_{hi} = 0 \quad \text{voor} \quad h = \varrho + 1, \ldots \sigma;$$

maar er is ook steeds voldaan aan

$$\sum_{i=1}^{\sigma} A_{ji}\, a_{ji} = \Delta$$

$$\sum_{i=1}^{\sigma} A_{ji}\, a_{li} = 0 \quad \text{voor} \quad l \neq j.$$

We hebben zoodoende het volgende stel vergelijkingen:

$$\Sigma A_{ji} a_{1i} = 0,\ \Sigma A_{ji} a_{2i} = 0, \ldots \Sigma A_{ji} a_{j-1,i} = 0,\ \Sigma A_{ji} a_{ji} = \Delta,$$
$$\Sigma A_{ji} a_{j+1,i} = 0, \ldots \Sigma A_{ji} a_{\varrho i} = 0,\ \Sigma A_{ji} A_{ki} = \Delta^2 b_{jk},$$
$$\Sigma A_{ji} A_{\varrho+1,i} = 0, \ldots, \Sigma A_{ji} A_{\sigma i} = 0,$$

waaruit volgt

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1\sigma} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2\sigma} & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ a_{j-1,1} & a_{j-1,2} & \ldots & a_{j-1,\sigma} & 0 \\ a_{j1} & a_{j2} & \ldots & a_{j\sigma} & \Delta \\ a_{j+1,1} & a_{j+1,2} & \ldots & a_{j+1,\sigma} & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ a_{\varrho 1} & a_{\varrho 2} & \ldots & a_{\varrho\sigma} & 0 \\ A_{k1} & A_{k2} & \ldots & A_{k\sigma} & \Delta^2 b_{jk} \\ A_{\varrho+1,1} & A_{\varrho+1,2} & \ldots & A_{\varrho+1,\sigma} & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{\sigma 1} & A_{\sigma 2} & \ldots & A_{\sigma\sigma} & 0 \end{vmatrix} = 0$$

of

$$\Delta b_{jk} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1\sigma} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2\sigma} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{\varrho 1} & a_{\varrho 2} & \ldots & a_{\varrho\sigma} \\ A_{\varrho+1,1} & A_{\varrho+1,2} & \ldots & A_{\varrho+1,\sigma} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{\sigma 1} & A_{\sigma 2} & \ldots & A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} = (-1)^{\varrho+j} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1\sigma} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2\sigma} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j-1,1} & a_{j-1,2} & \ldots & a_{j-1,\sigma} \\ a_{j+1,1} & a_{j+1,2} & \ldots & a_{j+1,\sigma} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{\varrho 1} & a_{\varrho 2} & \ldots & a_{\varrho\sigma} \\ A_{k1} & A_{k2} & \ldots & A_{k\sigma} \\ A_{\varrho+1,1} & A_{\varrho+1,2} & \ldots & A_{\varrho+1,\sigma} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{\sigma 1} & A_{\sigma 2} & \ldots & A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix}$$

of

$$\Delta b_{jk} \,.\, N = (-1)^{\rho+j}\, T_{jk}.$$

Nu geldt

$$N = \Sigma \begin{vmatrix} a_{1r_1}, & a_{1r_2}, \ldots a_{1r_\rho} \\ a_{2r_1}, & a_{2r_2}, \ldots a_{2r_\rho} \\ \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ a_{\rho r_1}, & a_{\rho r_2}, \ldots a_{\rho r_\rho} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A_{\rho+1,\, r_{\rho+1}}, & A_{\rho+1,\, r_{\rho+2}}, \ldots A_{\rho+1,\, r_\sigma} \\ A_{\rho+2,\, r_{\rho+1}}, & A_{\rho+2,\, r_{\rho+2}}, \ldots A_{\rho+2,\, r_\sigma} \\ \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ A_{\sigma r_{\rho+1}}, & A_{\sigma r_{\rho+2}}, \ldots A_{\sigma r_\sigma} \end{vmatrix}$$

waarbij $r_1, r_2, \ldots r_\rho, r_{\rho+1}, \ldots r_\sigma$ een permutatie der getallen $1, 2, \ldots \sigma$ voorstelt en de som over al die permutaties moet uitgestrekt worden.

Daar

$$\begin{vmatrix} A_{\rho+1,\, r_{\rho+1}}, & \ldots A_{\rho+1,\, r_\sigma} \\ \vdots & \quad\quad \vdots \\ A_{\sigma r_{\rho+1}}, & \ldots A_{\sigma r_\sigma} \end{vmatrix}$$

de minor van den reciproken determinant

$$\overline{\Delta} = \begin{vmatrix} A_{11}, & A_{12}, \ldots A_{1\sigma} \\ A_{21}, & A_{22}, \ldots A_{2\sigma} \\ \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ A_{\sigma 1}, & A_{\sigma 2}, \ldots A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix}$$

is, welke overeenkomt met het algebraïsch complement van

$$\begin{vmatrix} a_{1r_1}, \ldots a_{1r_\rho} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ a_{\rho r_1}, \ldots a_{\rho r_\rho} \end{vmatrix},$$

zoo bestaat de betrekking

$$\begin{vmatrix} A_{\rho+1,\, r_{\rho+1}}, \ldots A_{\rho+1, r_\sigma} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ A_{\sigma r_{\rho+1}}, \ldots A_{\sigma r_\sigma} \end{vmatrix} = \Delta^{\sigma-\rho-1} \begin{vmatrix} a_{1r_1}, \ldots a_{1r_\rho} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ a_{\rho r_1}, \ldots a_{\rho r_\rho} \end{vmatrix}.$$

Derhalve vinden we voor N

$$N = \Delta^{\sigma-\rho-1} \times \Sigma \begin{vmatrix} a_{1r_1}, \ldots a_{1r_\rho} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ a_{\rho r_1}, \ldots a_{\rho r_\rho} \end{vmatrix}^2;$$

d.w.z. N is $\Delta^{\sigma-\rho-1}$ maal de som van de kwadraten van alle ρ-rijige determinanten van de matrix

$$M = \begin{vmatrix} a_{11}, a_{12}, \ldots a_{1\sigma} \\ \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ a_{\rho 1}, a_{\rho 2}, \ldots a_{\rho\sigma} \end{vmatrix},$$

welke gevormd is uit de coëfficienten van de gegeven substitutievergelijkingen.

Stellen we zulk een ρ-rijigen determinant in het algemeen voor door D, dan kunnen we schrijven:

$$N = \Delta^{\sigma-\rho-1} \Sigma D^2$$

De teller T_{jk} wordt als volgt herleid:

$$T_{jk} = \Sigma \begin{vmatrix} a_{1r_1} & \dots a_{1r_{\rho-1}} \\ \vdots & \\ a_{j-1,r_1} & \dots a_{j-1,r_{\rho-1}} \\ a_{j+1,r_1} & \dots a_{j+1,r_{\rho-1}} \\ \vdots & \vdots \\ a_{\rho r_1} & \dots a_{\rho r_{\rho-1}} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A_{kr_\rho} & A_{kr_{\rho+1}} & \dots A_{kr_\sigma} \\ A_{\rho+1,r_\rho} & A_{\rho+1,r_{\rho+1}} & \dots A_{\rho+1,r_\sigma} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{\sigma r_\rho} & A_{\sigma r_{\rho+1}} & \dots A_{\sigma r_\sigma} \end{vmatrix}$$

De determinant

$$D_j = \begin{vmatrix} a_{1i} \\ \vdots \\ a_{j-1,i} \\ a_{j+1,i} \\ \vdots \\ a_{\rho i} \end{vmatrix} \quad (i = r_1, r_2, \dots r_{\rho-1})$$

behoort tot de matrix

$$M_j = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots a_{1\sigma} \\ \vdots & \vdots \\ a_{j-1,1} & \dots a_{j-1,\sigma} \\ a_{j+1,1} & \dots a_{j+1,\sigma} \\ \vdots & \vdots \\ a_{\rho 1} & \dots a_{\rho\sigma} \end{vmatrix},$$

die men verkrijgt door uit de matrix M de rij a_{ji} $(i = 1,2, \dots \sigma)$ weg te laten.

Verder is

$$\begin{vmatrix} A_{kr_\rho} & \dots A_{kr_\sigma} \\ A_{\rho+1,r_\rho} & \dots A_{\rho+1,r_\sigma} \\ \vdots & \vdots \\ A_{\sigma r_\rho} & \dots A_{\sigma r_\sigma} \end{vmatrix}$$

de minor van den reciproken determinant $\overline{\Delta}$, welke, afgezien van het teeken, overeenkomt met het algebraïsch complement van

$$D_k = \begin{vmatrix} a_{1i} \\ \vdots \\ a_{k-1,i} \\ a_{k+1,i} \\ \vdots \\ a_{\rho i} \end{vmatrix} \quad (i = r_1, r_2, \dots r_{\rho-1})$$

Met inachtneming van het teeken hebben we dan

$$\begin{vmatrix} A_{kr_\rho} & \dots A_{kr_\sigma} \\ A_{\rho+1,r_\rho} & \dots A_{\rho+1,r_\sigma} \\ \vdots & \vdots \\ A_{\sigma r_\rho} & \dots A_{\sigma r_\rho} \end{vmatrix} = (-1)^{\rho+k} \Delta^{\rho-k} \cdot D_k,$$

waarbij D_k wordt verkregen door uit de matrix M de rij a_{ki} weg te laten. Er komt bijgevolg

$$T_{jk} = (-1)^{\rho+k}\Delta^{\sigma-\rho}\,\Sigma D_j D_k,$$

waarbij de som moet uitgestrekt worden over alle $(\rho - 1)$-rijige determinanten resp. van de matrices M_j en M_k en wel zóó, dat bij elkaar behoorende determinanten D_j en D_k uit *dezelfde* kolommen van M zijn opgebouwd.

De coëfficienten $b_{jk}\,(j = 1, 2, \ldots \rho\,;\ k = 1, 2, \ldots \rho)$ vindt men ten slotte uit

$$\Delta b_{jk}\,.\,\Delta^{\sigma-\rho-1}\,\Sigma D^2 = (-1)^{\rho+j}\,(-1)^{\rho+k}\,\Delta^{\sigma-\rho}\,\Sigma D_j D_k,$$

zoodat

$$b_{jk} = (-1)^{j+k}\frac{\Sigma D_j D_k}{\Sigma D^2}\quad \left(\begin{matrix} j \\ k \end{matrix}\right| = 1, 2, \ldots \rho\Big),$$

en in 't bijzonder

$$b_{jj} = \frac{\Sigma D_j^{\,2}}{\Sigma D^2}\,.\quad (j = 1, 2, \ldots \rho)$$

De determinant van de coëfficienten $b_{jk}\,(j, k = 1, 2, \ldots \sigma)$ luidt

$$\cdot\quad |\,b_{jk}\,| = \begin{vmatrix} b_{11}, & b_{12}, \ldots b_{1\rho}, & 0 & , & 0 & , \ldots 0 \\ b_{21}, & b_{22}, \ldots b_{2\rho}, & 0 & , & 0 & , \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ b_{\rho 1}, & b_{\rho 2}, \ldots b_{\rho\rho}, & 0 & , & 0 & , \ldots 0 \\ 0\ , & 0\ , \ldots 0\ , & b_{\rho+1,\rho+1}, & & 0 & , \ldots 0 \\ 0\ , & 0\ , \ldots 0\ , & 0 & , & b_{\rho+2,\rho+2}, & \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0\ , & 0\ , \ldots 0\ , & 0 & , & 0 & , \ldots b_{\sigma\sigma} \end{vmatrix},$$

of, als we

$$\begin{vmatrix} b_{11}, & b_{12}, \ldots b_{1\rho} \\ b_{21}, & b_{22}, \ldots b_{2\rho} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{\rho 1}, & b_{\rho 2}, \ldots b_{\rho\rho} \end{vmatrix} = E$$

stellen,

$$|\,b_{jk}\,| = E \times \prod_{h=\rho+1}^{\sigma} b_{hh}\,;$$

E is de determinant van den kwadratischen vorm H in $x_1, x_2, \ldots x_\rho$.

Daar de determinant van den kwadratischen vorm in $v_1, v_2, \ldots v_\sigma$ de waarde 1 heeft, geldt

$$|\,b_{jk}\,| = \frac{1}{\Delta^2},$$

waaruit volgt

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{E \,.\, \prod_{s+1}^{\tau} b_{hh}}}.$$

Nu hebben we verder

$$\prod_{1}^{\tau} \delta x_j = \Delta \prod_{1}^{\tau} \delta v_i,$$

dus

$$\delta W = \frac{1}{\pi^{\frac{\tau}{2}}} e^{-\sum_{1}^{\tau} v_i^2} \prod_{1}^{\tau} \delta v_i = \frac{1}{\pi^{\frac{\tau}{2}}} \cdot \frac{e^{-\left(\sum_{1}^{s} b_{jj} x_j^2 + 2 \sum_{1}^{s} b_{jk} x_j x_k\right)} \times e^{-\sum_{s+1}^{\tau} b_{hh} x_h^2}}{\Delta} \prod_{1}^{\tau} \delta x_j =$$

$$= \sqrt{\frac{E}{\pi^s}} \cdot e^{-\left(\sum_{1}^{s} b_{jj} x_j^2 + 2 \sum_{1}^{s} b_{jk} x_j x_k\right)} \cdot \prod_{1}^{s} \delta x_j \times \sqrt{\frac{\prod_{s+1}^{\tau} b_{hh}}{\pi^{\tau - s}}} \cdot e^{-\sum_{s+1}^{\tau} b_{hh} x_h^2} \prod_{s+1}^{\tau} \delta x_h.$$

Om de totale kans W te krijgen moeten we over $x_{s+1}, \ldots x_\tau$ integreeren van $-\infty$ tot $+\infty$ en over $x_1, x_2, \ldots x_s$ resp. van $\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_s$ tot $\xi_1 + \delta\xi_1, \xi_2 + \delta\xi_2, \ldots \xi_s + \delta\xi_s$; d.w.z.: de integratie over $x_1, x_2, \ldots x_s$ bestaat daarin, dat in den integrandus $x_1, x_2, \ldots x_s$ vervangen worden door $\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_s$, terwijl $\delta x_1, \delta x_2, \ldots \delta x_s$ resp. vervangen worden door $\delta\xi_1, \delta\xi_2, \ldots \delta\xi_s$.

Er komt dus

$$W = \sqrt{\frac{E}{\pi^s}} \cdot e^{-\left(\sum_{1}^{s} b_{jj} \xi_j^2 + 2 \sum_{1}^{s} b_{jk} \xi_j \xi_k\right)} \prod_{1}^{s} \delta \xi_j \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{\prod_{s+1}^{\tau} b_{hh}}{\pi^{\tau - s}}} \cdot e^{-\sum_{s+1}^{\tau} b_{hh} x_h^2} \cdot \prod_{s+1}^{\tau} dx_h =$$

$$(x_h (h = s+1, \ldots \tau))$$

$$= \sqrt{\frac{E}{\pi^s}} \cdot e^{-\left(\sum_{1}^{s} b_{jj} \xi_j^2 + 2 \sum_{1}^{s} b_{jk} \xi_j \xi_k\right)} \prod_{1}^{s} \delta \xi_j .$$

De coëfficienten b_{jk} hebben we reeds berekend, d.w.z. uitgedrukt in de coëfficienten van de gegeven substitutievergelijkingen. Hun determinant E is dus ook bekend. Hiervoor kan echter een eenvoudiger uitdrukking afgeleid worden. Om deze te vinden gaan we uit van de betrekking

$$E = \frac{|b_{jk}|}{\prod_{s+1}^{\tau} b_{hh}} = \frac{1}{\Delta^2 \prod_{s+1}^{\tau} b_{hh}}.$$

Nu is $b_{hh} = \frac{1}{\Delta^2} \sum_{i=1}^{\sigma} A_{hi}^2$ en $b_{hk} = \frac{1}{\Delta^2} \sum_{i=1}^{\sigma} A_{hi} A_{ki} = 0$ (voor $h = \varrho+1, \ldots \sigma$).

Derhalve hebben we

$$\prod_{\varrho+1}^{\sigma} b_{hh} = \begin{vmatrix} b_{\varrho+1,\varrho+1}, & 0 & , \ldots 0 \\ 0 & , b_{\varrho+2,\varrho+2}, & \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & \\ 0 & , 0 & , \ldots b_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_{\varrho+1,\varrho+1}, & b_{\varrho+1,\varrho+2}, & \ldots b_{\varrho+1,\sigma} \\ b_{\varrho+2,\varrho+1}, & b_{\varrho+2,\varrho+2}, & \ldots b_{\varrho+2,\sigma} \\ \vdots & \vdots & \\ b_{\sigma,\varrho+1} & , b_{\sigma,\varrho+2} & \ldots b_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\Delta^{2(\sigma-\varrho)}} \begin{vmatrix} \Sigma A_{\varrho+1,i}^2 & , \Sigma A_{\varrho+1,i} A_{\varrho+2,i} & , \ldots \Sigma A_{\varrho+1,i} A_{\sigma i} \\ \Sigma A_{\varrho+2,i} A_{\varrho+1,i} & , \Sigma A_{\varrho+2,i}^2 & , \ldots \Sigma A_{\varrho+2,i} A_{\sigma i} \\ \vdots & \vdots & \\ \Sigma A_{\sigma i} A_{\varrho+1,i} & , \Sigma A_{\sigma i} A_{\varrho+2,i} & \ldots \Sigma A_{\sigma i}^2 \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{(-1)^{\sigma\varrho}}{\Delta^{2(\sigma-\varrho)}} \begin{vmatrix} A_{\varrho+1,1}, A_{\varrho+1,2}, \ldots A_{\varrho+1,\sigma}, & 0 & , 0 & , \ldots 0 \\ A_{\varrho+2,1}, A_{\varrho+2,2}, \ldots A_{\varrho+2,\sigma}, & 0 & , 0 & , \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ A_{\sigma 1} \quad , A_{\sigma 2} \quad , \ldots A_{\sigma\sigma} & , 0 & , 0 & , \ldots 0 \\ -1 \quad , \quad 0 \quad , \ldots \quad 0 & , A_{\varrho+1,1}, & A_{\varrho+2,1}, & \ldots A_{\sigma 1} \\ 0 \quad , -1 \quad , \ldots \quad 0 & , A_{\varrho+1,2}, & A_{\varrho+2,2}, & \ldots A_{\sigma 2} \\ \vdots \quad \vdots \quad \quad \vdots & \vdots & \vdots & \\ 0 \quad , \quad 0 \quad , \ldots -1 & , A_{\varrho+1,\sigma}, & A_{\varrho+2,\sigma}, & \ldots A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} \begin{matrix} [1]) \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_{\sigma-\varrho} \\ R'_1 \\ R'_2 \\ \vdots \\ R'_\sigma \end{matrix}$$

of

$$\prod_{\varrho+1}^{\sigma} b_{hh} = \frac{+1}{\Delta^{2(\sigma-\varrho)}} \times \Sigma \begin{vmatrix} A_{\varrho+1,r_{\varrho+1}}, & A_{\varrho+1,r_{\varrho+2}}, & \ldots A_{\varrho+1,r_\sigma} \\ A_{\varrho+2,r_{\varrho+1}}, & A_{\varrho+2,r_{\varrho+2}}, & \ldots A_{\varrho+2,r_\sigma} \\ \vdots & \vdots & \\ A_{\sigma,r_{\varrho+1}} & , A_{\sigma,r_{\varrho+2}} & , \ldots A_{\sigma,r_\sigma} \end{vmatrix}^2$$

Maar

$$\begin{vmatrix} A_{\varrho+1,r_{\varrho+1}}, & \ldots A_{\varrho+1,r_\sigma} \\ \vdots & \\ A_{\sigma,r_{\varrho+1}} & , \ldots A_{\sigma,r_\sigma} \end{vmatrix}$$

is de minor van den reciproken determinant $\overline{\Delta}$, welke overeenkomt met den complementairen minor van

$$D = \begin{vmatrix} a_{1r_1}, & a_{1r_2}, & \ldots a_{1r_\varrho} \\ a_{2r_1}, & a_{2r_2}, & \ldots a_{2r_\varrho} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{\varrho r_1}, & a_{\varrho r_2}, & \ldots a_{\varrho r_\varrho} \end{vmatrix},$$

---

[1]) Deze herleiding wordt gemakkelijk gecontroleerd door de rijen $R'_1, R'_2, \ldots R'_\sigma$ eerst resp. met $A_{\varrho+1,1}, A_{\varrho+1,2}, \ldots A_{\varrho+1,\sigma}$ te vermenigvuldigen en al deze producten bij R_1 op te tellen; vervolgens dezelfde rijen resp. met $A_{\varrho+2,1}, A_{\varrho+2,2}, \ldots A_{\varrho+2,\sigma}$ te vermenigvuldigen en deze producten bij R_2 op te tellen, enz.

wanneer $r_1, r_2, \ldots r_\varrho, r_{\varrho+1}, \ldots r_\sigma$ een permutatie der getallen $1, 2, \ldots \sigma$ voorstelt. Deze laatste minor is blijkbaar weer een ϱ-rijige determinant D van de matrix M. Zoodoende komt er

$$\begin{vmatrix} A_{\varrho+1,r_{\varrho+1}} & \ldots & A_{\varrho+1,r_\sigma} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{\sigma,r_{\varrho+1}} & \ldots & A_{\sigma,r_\sigma} \end{vmatrix} = \Delta^{\sigma-\varrho-1} \times D$$

en

$$\prod_{\varrho+1}^{\sigma} b_{hh} = \frac{1}{\Delta^{2(\sigma-\varrho)}} \cdot \Sigma\,(\Delta^{\sigma-\varrho-1} D)^2 = \frac{\Sigma D^2}{\Delta^2},$$

zoodat

$$E = \frac{1}{\Sigma D^2}.$$

Onze uitkomst luidt derhalve:

$$W = \sqrt{\frac{E}{\pi^\varrho}} \cdot e^{-\left(\sum_1^\varrho b_{jj}\xi_j^2 + 2\sum_1^\varrho b_{jk}\xi_j\xi_k\right)} \prod_1^\varrho d\xi_j,$$

waarbij

$$b_{jk} = (-1)^{j+k} \frac{\Sigma D_j D_k}{\Sigma D^2} \qquad \left(\begin{matrix} j \\ k \end{matrix} \right\} = 1, 2, \ldots \varrho\right)$$

en

$$E = \frac{1}{\Sigma D^2},$$

terwijl D een ϱ-rijigen determinant voorstelt van de matrix

$$M = \begin{vmatrix} a_{11}, & a_{12}, & \ldots & a_{1\sigma} \\ a_{21}, & a_{22}, & \ldots & a_{2\sigma} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{\varrho 1}, & a_{\varrho 2}, & \ldots & a_{\varrho\sigma} \end{vmatrix}$$

en D_j een $(\varrho-1)$-rijigen determinant van de matrix M_j, die men verkrijgt door uit M de rij $a_{j1}, a_{j2}, \ldots a_{j\sigma}$ weg te laten.

Verder zijn de twee determinanten D_j en D_k, die met elkaar vermenigvuldigd worden, uit dezelfde kolommen van M opgebouwd.

Keeren we nu terug tot de coëfficienten a_{ji}, dan hebben we slechts te stellen

$$a_{ji} = \frac{\alpha_{ji}}{h_i}.$$

Verstaan we onder $\overline{D}, \overline{D}_j, \overline{D}_k$ de met D, D_j en D_k overeenkomende determinanten in de coëfficienten a_{ji}, dan geldt

$$D=\begin{vmatrix} a_{1r_1}, & a_{1r_2}, \ldots a_{1r_\rho} \\ \vdots & \\ a_{\rho r_1}, & a_{\rho r_2}, \ldots a_{\rho r_\rho} \end{vmatrix} = \frac{\overline{D}}{h_{r_1} h_{r_2} \ldots h_{r_\rho}},$$

$$D_j=\begin{vmatrix} a_{1r_1}, & a_{1r_2}, \ldots a_{1r_{\rho-1}} \\ \vdots & \\ a_{j-1,r_1}, & a_{j-1,r_2}, \ldots a_{j-1,r_{\rho-1}} \\ a_{j+1,r_1}, & a_{j+1,r_2}, \ldots a_{j+1,r_{\rho-1}} \\ \vdots & \vdots \\ a_{\rho r_1}, & a_{\rho r_2}, \ldots a_{\rho r_{\rho-1}} \end{vmatrix} = \frac{\overline{D}_j}{h_{r_1} h_{r_2} \ldots h_{r_{\rho-1}}}$$

$$D_k=\frac{\overline{D}_k}{h_{r_1} h_{r_2} \ldots h_{r_{\rho-1}}},$$

of, als we de middelbare fouten ε_i invoeren met behulp van de formules

$$h_i=\frac{1}{\varepsilon_i \sqrt{2}},$$

$$D=2^{\frac{\rho}{2}} \varepsilon_{r_1} \varepsilon_{r_2} \ldots \varepsilon_{r_\rho} \overline{D}\,;\; D_j=2^{\frac{\rho-1}{2}} \varepsilon_{r_1} \varepsilon_{r_2} \ldots \varepsilon_{r_{\rho-1}} \overline{D}_j\,;\; D_k=2^{\frac{\rho-1}{2}} \varepsilon_{r_1} \varepsilon_{r_2} \ldots \varepsilon_{r_{\rho-1}} \overline{D}_k.$$

Alvorens tot de toepassing op de correlatie over te gaan, willen we eerst nog eenvoudige uitdrukkingen afleiden voor de minoren B_{jk} van de coëfficienten b_{jk} in den determinant E.

Stellen we den minor van b_{jk} in den determinant

$$|b_{jk}|=\begin{vmatrix} b_{11}, & b_{12}, \ldots b_{1\tau} \\ \vdots & \vdots \\ b_{1\tau}, & b_{2\tau}, \ldots b_{\tau\tau} \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta^2} = \prod_{\rho+1}^{\tau} b_{hh} \times E = \frac{\prod_{\rho+1}^{\tau} b_{hh}}{\Sigma D^2}$$

voor door β_{jk}, dan geldt voor $j \leq \varrho, k \leq \varrho$:

$$B_{jk}=\frac{\beta_{jk}}{\prod_{\rho+1}^{\tau} b_{hh}} = \frac{\Delta^2}{\Sigma D^2} \cdot \beta_{jk}.$$

Nu is

$$\beta_{jk}=\frac{(-1)^{j+k}}{\Delta^{2(\tau-1)}} \begin{vmatrix} \Sigma A_{1i}^2, & \Sigma A_{1i} A_{2i}, & \ldots \Sigma A_{1i} A_{j-1,i}, & \Sigma A_{1i} A_{j+1,i}, & \ldots \Sigma A_{1i} A_{\tau i} \\ \Sigma A_{2i} A_{1i}, & \Sigma A_{2i}^2, & \ldots \Sigma A_{2i} A_{j-1,i}, & \Sigma A_{2i} A_{j+1,i}, & \ldots \Sigma A_{2i} A_{\tau i} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Sigma A_{k-1,i} A_{1i}, & \Sigma A_{k-1,i} A_{2i}, & \ldots \Sigma A_{k-1,i} A_{j-1,i}, & \Sigma A_{k-1,i} A_{j+1,i}, & \ldots \Sigma A_{k-1,i} A_{\tau i} \\ \Sigma A_{k+1,i} A_{1i}, & \Sigma A_{k+1,i} A_{2i}, & \ldots \Sigma A_{k+1,i} A_{j-1,i}, & \Sigma A_{k+1,i} A_{j+1,i}, & \ldots \Sigma A_{k+1,i} A_{\tau i} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Sigma A_{\tau i} A_{1i}, & \Sigma A_{\tau i} A_{2i}, & \ldots \Sigma A_{\tau i} A_{j-1,i}, & \Sigma A_{\tau i} A_{j+1,i}, & \ldots \Sigma A_{\tau i}^2 \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{+1}{\Delta^{2(\sigma-1)}} \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \ldots A_{1\sigma} & 0 & 0 & \ldots 0 & 0 & \ldots 0 \\ A_{21} & A_{22} & \ldots A_{2\sigma} & 0 & 0 & \ldots 0 & 0 & \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{k-1,1} & A_{k-1,2} & \ldots A_{k-1,\sigma} & 0 & 0 & \ldots 0 & 0 & \ldots 0 \\ A_{k+1,1} & A_{k+1,2} & \ldots A_{k+1,\sigma} & 0 & 0 & \ldots 0 & 0 & \ldots 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{\sigma 1} & A_{\sigma 2} & \ldots A_{\sigma\sigma} & 0 & 0 & \ldots 0 & 0 & \ldots 0 \\ -1 & 0 & \ldots 0 & A_{11} & A_{21} & \ldots A_{j-1,1} & A_{j+1,1} & \ldots A_{\sigma 1} \\ 0 & -1 & \ldots 0 & A_{12} & A_{22} & \ldots A_{j-1,2} & A_{j+1,2} & \ldots A_{\sigma 2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \ldots -1 & A_{1\sigma} & A_{2\sigma} & \ldots A_{j-1,\sigma} & A_{j+1,\sigma} & \ldots A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{(-1)^{j+k}}{\Delta^{2(\sigma-1)}} \sum_{l=1}^{\sigma} \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1,l-1} & A_{1,l+1} & \ldots A_{1\sigma} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2,l-1} & A_{2,l+1} & \ldots A_{2\sigma} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ A_{k-1,1} & A_{k-1,2} & A_{k-1,l-1} & A_{k-1,l+1} & \ldots A_{k-1,\sigma} \\ A_{k+1,1} & A_{k+1,2} & A_{k+1,l-1} & A_{k+1,l+1} & \ldots A_{k+1,\sigma} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ A_{\sigma 1} & A_{\sigma 2} & A_{\sigma,l-1} & A_{\sigma,l+1} & \ldots A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} \times$$

$$\times \begin{vmatrix} A_{11} & A_{21} & \ldots A_{j-1,1} & A_{j+1,1} & \ldots A_{\sigma 1} \\ A_{12} & A_{22} & \ldots A_{j-1,2} & A_{j+1,2} & \ldots A_{\sigma 2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{1,l-1} & A_{2,l-1} & \ldots A_{j-1,l-1} & A_{j+1,l-1} & \ldots A_{\sigma,l-1} \\ A_{1,l+1} & A_{2,l+1} & \ldots A_{j-1,l+1} & A_{j+1,l+1} & \ldots A_{\sigma,l+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{1\sigma} & A_{2\sigma} & \ldots A_{j-1,\sigma} & A_{j+1,\sigma} & \ldots A_{\sigma\sigma} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{+1}{\Delta^{2(\sigma-1)}} \cdot \Delta^{2(\sigma-2)} \sum_{l=1}^{\sigma} a_{jl} a_{kl} = \frac{+\sum_{l=1}^{\sigma} a_{jl} a_{kl}}{\Delta^2} .$$

Derhalve komt er

$$B_{jk} = \frac{\Delta^2}{\Sigma D^2} \beta_{jk} = \frac{+\sum_{l=1}^{\sigma} a_{jl} a_{kl}}{\Sigma D^2} ,$$

en in 't bijzonder

$$B_{jj} = \frac{\sum_{l=1}^{\sigma} a_{jl}^2}{\Sigma D^2} .$$

(Wordt vervolgd).

Palaeontologie. — De Heer Moll biedt eene mededeeling aan van den Heer J. H. Bonnema: „*Bijdrage tot de kennis van het geslacht Kloedenella*, Ulrich *en* Bassler."

(Mede aangeboden door den Heer G. A. F. Molengraaff).

Bij het bestudeeren van een zwerfsteen, bestaande uit Choneten- of Beyrichienkalk en afkomstig van Vollenhove, vond ik een paar kleine Ostracodenresten, welke naar ik vermoedde, afkomstig waren van de soort, welke Krause *Beyrichia hieroglyphica* [1]) genoemd heeft en waarvan hij behalve eene afbeelding (fig. 1) de volgende beschrijving gaf:

Fig. 1.
Linkerklep van *Kloedenella hieroglyphica* A. Krause sp. (Naar Krause). 20 ×

Beyrichia hieroglyphica n. sp.

Länge 0,74 mm. Höhe 0,5 mm.

Die Schale ist annähernd rechteckig mit geradem Dorsal- und Ventralrand und gerundeten Seitenrändern. Auf der Schalenoberfläche befinden sich 5 symmetrisch angeordnete grubenförmige, durch schmale Leisten von einander getrennte Vertiefungen, je eine parallel den beiden Seitenrändern vom Dorsalrande bis zum Ventralrande verlaufend, in der Mitte zwischen diesen eine kürzere, welche vom Dorsalrande bis zur Mitte der Schale reicht, und unterhalb derselben zwei rundliche Gruben am Ventralrande.

Die Art weicht von allen anderen Beyrichien unserer Geschiebe weit ab. Am nächsten scheint sie noch der *Beyrichia Halli* Jones aus der Waterlime-Gruppe von Utica N. Y., zu stehen, nur dass bei dieser die beiden unter der centralen Furche befindlichen Vertiefungen fehlen.

Ich fand die eben beschriebene Form in einem grauen, fleckigen Geschiebe zusammen mit *Beyrichia Wilckensiana*, *B.* aff. *Kloedeni*, Cypriden und Fischresten. Die einzelnen Schalen waren nur in Bruchstücken aus dem Gestein zu lösen. Fig. 10 ist ein ergänztes Bild eines der best erhaltenen Exemplare."

Om beter te kunnen nagaan, of de door mij gevonden Ostracodenresten werkelijk afkomstig waren van de door Krause als *Beyrichia hieroglyphica* beschreven soort, zocht ik dergelijke uit een zwerfsteen van Choneten- of Beyrichienkalk, welke door mij indertijd bij het graven van den vijver der villa Hilghestede tusschen Groningen en Haren gevonden was en zich thans in de verzameling van het

[1]) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch., XLIII, p. 506, Taf. XXXII, Fig. 10, 1891.

Mineralogisch-geologisch Instituut der Rijks-Universiteit te Groningen bevindt. Hierbij was ik zoo gelukkig, niet alleen een groot aantal losse kleppen, maar ook verscheidene geheele schalen te vinden.

De laatst genoemde zwerfsteen is een donkergrijs, tamelijk kristallijn stuk Beyrichienkalk, waarin ik o. a. ook nog vond: vischresten, *Kloedenia Wilckensiana* Jones, *Beyrichia protuberans* Boll, *Beyrichia tuberculata* Klöden sp. en *Leperditia phaseolus* His. De drie eerste versteeningen kwamen ook voor in den zwerfsteen, waarin Krause resten van *Beyrichia hieroglyphica* vond, wanneer men tenminste *B.* aff. *Kloedeni* en *Beyrichia protuberans* als synoniemen beschouwt, hetgeen wel geoorloofd zal zijn. [1])

Het bleek mij, dat de door Krause gegeven afbeelding een linkerklep moet voorstellen, want van de beide kleine groeven is de achterste steeds de grootste (de voorste kan zelfs ontbreken). Deze figuur is echter zeer onvolledig, want deze schrijver schijnt niet gezien te hebben, dat de door hem gevonden resten slechts voor een gedeelte waren blootgelegd. Voor de voorste verhevenheid bevindt zich nog een sikkelvormig, minder gewelfd gedeelte en achter de achterste verhevenheid een dergelijk deel, dat van boven naar beneden smaller wordt. Beneden gaan de smalle ondereinden van de minder gewelfde gedeelten zich met elkaar vereenigen.

Fig. 2.
Schaal van *Kloedenella hieroglyphica* A. Krause sp. van de linkerzijde gezien. 40 ×.

Fig. 3.
Schaal van *Kloedenella hieroglyphica* A. Krause sp. v. d. rechterz. gezien. 40 ×.

Fig. 4.
Schaal van *Kloedenella hieroglyphica* A. Krause sp. v. boven gezien. 40×.

De verhevenheid langs den buikrand, die de andere verhevenheden met elkaar verbindt, is ongeveer recht en niet gebogen zooals Krause afgebeeld heeft. In de beschrijving deelt hij trouwens ook mede, dat ze recht is. De ventrale rand der schalen is concaaf.

[1]) Wissenschaftliche Beilage zum Programm der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin. Ostern 1891. Berlin, R. Gaertners Verlagsbuchhandlung (Hermann Heyfelder). p. 12.

Als de merkwaardigste eigenschap van deze Ostracode vond ik echter, dat bij de linkerklep de beide voorste verhevenheden zich boven vereenigen tot een uitsteeksel, dat in eene insnijding van de rechterklep grijpt. Deze inrichting is zeker de oorzaak, dat zoo'n groot aantal geheele schalen gevonden werden.

De slotrand is overigens recht. Langs het rechte gedeelte steekt de rechterklep boven de linker uit. Door het maken van slijpplaatjes van geheele schalen (fig. 5) vond ik, dat de scherpe slotrand der linkerklep in eene gootvormige groeve der rechter ligt.

Daarentegen zijn de vrije randen der rechterklep scherp en komen deze bij het sluiten der schalen te liggen in een gootvormige groeve, die zich op de vrije randen der linkerklep bevindt. De linkerklep steekt dus behalve bij den slotrand buiten de rechter uit.

In het ondereinde van de middelste der drie grootere groeven bevindt zich op elke klep een ronde vlek, die zeker aangeeft waar de sluitspier zich vasthechtte.

Fig. 5.
Dwarse doorsnede op de hoogte van het spierindruksel van een schaal van *Kloedenella hieroglyphica* A. Krause sp. van achteren gezien. 35 ×.

Fig. 6.
Linkerklep van *Kloedenella Hallii* Jones. ×15. (Naar Jones).

Toen ik *Beyrichia hieroglyphica* Krause beter had leeren kennen, bleek mij, dat de overeenkomst van deze Ostracode met *Beyrichia Hallii* Jones [1]) (fig. 6), waarop Krause wees, veel grooter was dan deze kon vermoeden. Ook viel het mij op, dat bij de door Jones afgebeelde klep, die hij een rechter noemt, maar in werkelijkheid een linker is, de beide voorste verhevenheden zich ook tot een uitsteeksel schenen te vereenigen. Om te kunnen onderzoeken of mijn vermoeden juist was, richtte ik tot Dr. Bassler, conservator aan het Nationaal Museum te Washington, het verzoek, om mij eenig materiaal van deze Ostracode te zenden. Dit werd mij welwillend ver-

[1]) The Quaterly Journal of the geological Society of London, Vol. XLVI, p. 15, Pl. IV. fig. 21. 1889.

Jones heeft deze Ostracode *B. Hallii* genoemd en niet *B. Halli* gelijk Krause schrijft.

strekt en het bleek mij toen, dat inderdaad de beide voorste verhevenheden op de linkerklep van *Beyrichia Hallii* Jones zich dorsaalwaarts tot een uitsteeksel vereenigen, zooals dit bij *Beyrichia hieroglyphica* Krause het geval is.

Bij het verdere onderzoek der literatuur bleek mij, dat *Beyrichia Hallii* Jones door Ulrich en Bassler [1]) gebracht was tot hun geslacht *Kloedenella*, waarvan zij de onderdevonische *Kloedenella pennsylvanica* Jones (fig. 7) eene typische vertegenwoordigster noemen. Ik vroeg ver-

Fig. 7.
Schaal van *Kloedenella pennsylvanica* Jones sp. van de rechterzijde, van voren en van onderen gezien. 15 ×. (Naar Jones).

volgens Dr. Bassler mij ook eenig materiaal van deze laatste Ostracode te willen zenden. Bij de geheele schaal van *Kloedenella pennsylvanica*, welke mij daarop werd toegezonden, bleek ook dezelfde karakteristieke inrichting om de beide kleppen met elkaar te verbinden aanwezig te zijn.

Zonder twijfel komt ze bij meer Ostracoden, die door beide bovengenoemde schrijvers tot een nieuw geslacht *Kloedenella* gebracht zijn, voor; want ze vermelden uitdrukkelijk, dat van de meeste vertegenwoordigers geheele schalen gevonden worden.

Ulrich en Bassler geven van het geslacht *Kloedenella* de volgende diagnose:

„Carapace small, strongly convex, elongate, somewhat barrel-shaped, the length usually less than 1.5 m.m., dorsal edge nearly straight, ventral edge usually somewhat concave, ends approximately equal in height but differing in outline, the antero-dorsal angle often rectangular and always more distinct than the post-dorsal. Valves unequal, the right overlapping the left around the ends and the ventral side. Of the lobation the constant features are two sharply impressed vertical or slightly oblique furrows, separated by a narrow lobe, in the posterior half. In the more simple forms these furrows extend only about half across the valve. Anterior half may be uniformly convex, but, as a rule, is more or less clearly bisected vertically by a straight or curved furrow. When present, this anterior furrow

[1]) N°. 1646. — From the Proceedings of the United States National Museum. Vol. XXXV. p. 317.

often produces an appearance suggesting the „loop" of a *Bollia*. Surface generally smooth and polished and without ornamental markings".

Hierbij is ten eerste op te merken, dat uit de wijze, waarop bij *Kloedenella hieroglyphica* Krause de beide kleppen met elkaar verbonden zijn en waarop dit bij *Beyrichia tuberculata* Klöden en *Primitia Tolli* Bonnema geschiedt, volgt, dat als vooreinde dient beschouwd te worden, wat Ulrich en Bassler achtereinde genoemd hebben.

Vervolgens dient in plaats van „dorsal edge nearly straight" te komen, dat beide kleppen een rechten dorsaalrand hebben, terwijl de scherpe dorsaalrand der linkerklep in eene gootvormige groeve op den dorsaalrand der rechterklep grijpt. Voor den rechter dorsaalrand bezit de linker klep een uitsteeksel, dat in eene insnijding van de rechterklep past.

Bij „valves unequal" kan hoogstwaarschijnlijk gevoegd worden, dat de rechterklep langs den slotrand boven de linker uitsteekt. Dit is tenminste behalve bij *Kloedenella hieroglyphica* ook bij *Kloedenella pennsylvanica* het geval.

De kenmerken van het geslacht *Kloedenella* worden derhalve:

Schaal langgerekt en klein, de lengte gewoonlijk kleiner dan 1.5 mM., vooral achter zeer convex, de dorsaalrand grootendeels recht, de ventraalrand meestal iets concaaf, de einden gelijk van hoogte, de voorrand gelijkmatig sterk gebogen en bijna ongemerkt overgaande in den dorsaalrand, doordat hij hiermeê een zeer stompen hoek vormt; de achterrand minder gebogen en met den dorsaalrand bijna een rechten hoek vormend. Kleppen ongelijk, de rechter aan het vooreinde met eene insnijding, waarin een uitsteeksel van de linkerklep past; dit laatste gezeten voor den rechten scherpen slotrand, die in de gootvormige groeve op den rechten slotrand der rechter klep ligt. De rechterklep is langs den slotrand hooger dan de linker. De scherpe vrije randen der rechterklep liggen in eene gootvormige groeve op de vrije randen der linkerklep, zoodat bij de vrije randen de linkerklep buiten de rechter uitsteekt.

De oppervlakte der schalen is verschillend. Ze bezitten altijd groeven en verhevenheden. Steeds bevinden zich op het voorste gedeelte der kleppen 2 min of meer verticale groeven, die door een smalle verhevenheid gescheiden zijn. Ook op het achterste gedeelte kan een groeve voorkomen. Het oppervlak is verder meestal glad en zonder eenige versiering.

Zooals men heeft kunnen opmerken is door mij aan de schalen van deze Ostracode een overkomstige stand gegeven als volgens mijne

meening [1]) aan die van *Beyrichia tuberculata Klöden* sp. toekomt, n.l. een zoodanige, dat de linkerklep op hare vrije randen een groeve heeft en die van de rechterklep scherp zijn. Wel ontving ik onlangs een schrijven van Dr. Bassler te Washington, met de mededeeling, dat volgens zijne meening en die van Dr. Ulrich het door mij als voorkant aangenomen einde van *Primitia Tolli* Bonnema, *Beyrichia tuberculata* Klöden sp. en *Beyrichia protuberans* Boll juist het achtereinde is; maar met deze zienswijze kan ik mij geenszins vereenigen. Zij baseeren hunne meening op het feit, dat de onderste van de twee bij een der uiteinden gezeten knobbels, welke bij sommige kleppen van *Beyrichia tuberculata* wel eens tot een „ovarian pouch" vergroot is, bij den door mij voorgestelden stand aan het vooreinde zou komen, terwijl bij de recente Ostracoden deze knobbel juist aan het achtereinde wordt aangetroffen. Mijns inziens vergeten zij echter, dat bij den stand, welke door hen voor den juisten gehouden wordt, de oogen aan het achtereinde van het dier zouden komen en dat lijkt mij geheel en al onwaarschijnlijk. Zij vorderen mij op om te bewijzen, dat de „ovarian pouch" bij de palaeozoische Ostracoden aan het vooreinde gezeten heeft. Ik meen, dat dit door mijne onderzoekingen over de plaats van de oogen voldoende aangetoond is.

Verder wijs ik er op, dat hetgeen Ulrich en Bassler „ovarian pouch" noemen, als eene broedruimte beschouwd moet worden en evenals bij Kiesow [2]) bestaat bij mij geen bezwaar om aan te nemen, dat deze bij de palaeozoische Ostracoden aan het vooreinde der schaal zat, terwijl ze bij de recente *Cythere gibba* Möll wel op de achterste helft der schaal, maar bijna bij het midden, voorkomt.

Ten slotte betuig ik mijn hartelijken dank aan den Heer Botke, leeraar aan de Middelbare Landbouwschool te Groningen, die de welwillendheid gehad heeft, de voor dit opstel noodige teekeningen van *Kloedenella hieroglyphica* Krause sp. te maken.

[1]) Versl. Wis. Nat. Afd. K. Akad. Wet. Amsterdam, **22**, 1913, pag. 117—124 Proc. Sci. K. Akad. Wet. Amsterdam, **16**, 1913, p. 67—74.

[2]) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch., XL, p. 3, 1888.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag"*. (Vervolg).

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

13. Voert men in de gevonden [1]) uitdrukking $b = f(v)$, nl.

$$\left(\frac{b-b_0}{b_k-b_0}\right)^n = \frac{x_k - b'_k\left(\frac{x}{x_k}\right)^n}{x_k - b'_k}, \quad \ldots\ldots \quad (30)$$

waarin $x = (b-b_0) : (v-v_0)$ — en welke behalve v_0 en $b_0\,(= v_0)$ slechts (direct of indirect) experimenteel bepaalbare kritische grootheden bevat — in plaats van b_k-b_0 wederom b_g-b_0 in, dan gaat (30) met inachtneming van (30*b*), nl.

$$\left(\frac{b_k-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{b'_k}{x_k}, \quad \ldots\ldots \quad (30b)$$

over in

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \frac{b'_k}{x_k}\left(\frac{x}{x_k}\right)^n.$$

Hierin is, ook volgens (30*b*),

$$x_0{}^n = Lim\left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\right)_0 = x_k^{n+1} : b'_k,$$

zoodat wij na substitutie de vergelijking (29), d.w.z.

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^n, \quad \ldots\ldots \quad (29)$$

terugvinden, van welke wij waren uitgegaan. Voor den exponent n is hierbij gevonden [zie (30*a*) en (31)]:

$$n = \frac{1-x_k}{x_k - b'_k} = \frac{8\gamma(\gamma+1)}{(2\gamma-1)(4\gamma+1)} = \frac{2b_k v_k}{(b_k-b_0)(2b_k-b_0)},$$

wanneer voor b'_k hare waarde $(b_k-b_0)^2 : b_k v_k$ wordt gesubstitueerd, en verder voor $b_k : b_0$ de in I gevonden [2]) waarde 2γ (zie § 6, p. 802) en voor $v_k : v_0$ de waarde $2(\gamma+1)$. Hierin is v_0 het uit de vergelijking der rechte middellijn geëxtrapoleerde vloeistofvolume bij $T = 0$, terwijl γ de gereduceerde richtingscoëfficient van de rechte middellijn is.

Zoo is dan in de beide voorgaande Verhandelingen het probleem tot voorloopige oplossing gebracht, waarmede ik mij sinds 1901

[1]) Deze Verslagen van 13 Maart 1914, p. 894, te citeeren als II.

[2]) Deze Verslagen van 12 Febr. 1914, p. 793—807, te citeeren als I.

onafgebroken heb beziggehouden. Toen reeds drukte ik (Arch. Teyler (2) VII, 3e partie: „Sur l'influence des corrections etc.") de kritische grootheden uit in de waarden van b'_k en b''_k bij het kritische punt (zie o.a. l. c. § 4), en verifieerde de door KAMERLINGH ONNES voorgestelde functie $b = f(v)$ aan H_2 en CO_2. Wij weten thans dat die functie niet voldoet aan de voorwaarde, dat bij T_k de grootheden b'_k en b''_k de door mij gevonden waarden bezitten (zie de voorgaande Verhandeling II).

In 1905 ging ik verder, en drukte de verschillende kritische grootheden uit in twee hulpgrootheden α en μ, waarvan α met f in verband stond, en $\mu = 1 : s$ voorstelde. (Zie speciaal § 2 van het stuk in de Arch. Teyler (2) IX, 3e partie: „Quelques Remarques sur l'équation d'état").

Geheel hetzelfde dus wat VAN DER WAALS jaren later, geheel onafhankelijk van bovengenoemde onderzoekingen, heeft voortgezet [1]), en waarbij hij verschillende merkwaardige benaderde betrekkingen vond. Deze werden daarna [2]) door mij in meer nauwkeurigen vorm gebracht, en wel door het invoeren der grootheden λ_1 en λ_2 in de uitdrukkingen voor RT_k en p_k, waarbij het bleek dat $\lambda_1 = \lambda_2$ bij gewone stoffen ongeveer 0,98 bedraagt, en tot 1 nadert, naarmate de stoffen meer en meer tot z.g. „ideale" stoffen naderen met weinig veranderlijke of onveranderlijke b. (Zie ook I).

Zoo waren dus alle grootheden uitgedrukt in f en s. Maar door de gelijkstelling van λ_1 en λ_2 konden ook alle in de eene grootheid f (of liever $f' = f : (1 + q)$ — zie I, pag. 796 en 799) worden uitgedrukt. Deze verdere stap werd gevolgd door een nog meer decisieve tengevolge van het vinden eener nieuwe betrekking (zie I, p. 799 e. v.), waardoor alles kon worden uitgedrukt in de eene grootheid γ, de gereduceerde richtingscoëfficient van de rechte middellijn [3]). Want $b_k : v_0$ bleek $= 2\gamma$ te zijn (p. 801 l. c.) Van bijzonder belang is hierbij de eenvoudige betrekking $f' = 8\gamma$ (p. 803).

De tabel op p. 804 was het resultaat van deze nieuwe beschouwingen.

En nu wij ook een voorstelling bezitten aangaande het verloop der functie $b = f(v)$ — al is natuurlijk de gevonden betrek-

[1]) Deze Verslagen van 9 Juni 1910, p. 89, en van 6 April 1911, pag. 1315 e. v.

[2]) Verslag van 8 Febr. 1912, pag. 923 e. v.

[3]) En waardoor eenige benaderde betrekkingen van v. D. W. (Verslagen van 30 Nov. 1912, pag. 800—807; 28 Dec. 1912, p. 947—957; 25 Jan. 1913, p. 1074—1088), waarbij werd uitgegaan van de benaderde gelijkheid van s en s' (welke grootheden echter meer dan 12% kunnen verschillen) door meer nauwkeurige konden worden vervangen.

king (30) of (29) niet de *eenige* die aan alle gestelde voorwaarden voldoet, maar zeker wel een der eenvoudigste betrekkingen die kunnen worden opgesteld — nu dringt zich de tot nu toe verwaarloosde temperatuurinvloed noodzakelijk aan ons op. Want de gevonden uitdrukking (29) geldt slechts voor ééne temperatuur, nl. de *kritische*. Ook hier zullen wij ons voorloopig hebben te vergenoegen met een empirische betrekking, aan het toekomstig onderzoek overlatende de gevonden vergelijkingen $b = f(v)$ en $b = f(T)$ theoretisch te grondvesten, waarbij dan vanzelf de in I gevonden betrekkingen tusschen b_k en v_0 (b_0), en die voor b'_k en b''_k een natuurlijke verklaring zullen vinden.

14. *De veranderlijkheid ten opzichte van T.*

In de uitdrukking (30) komen, door x_k en b'_k, en door den exponent n, behalve in het eerste lid ook in het tweede lid de grootheden $b_k : b_0$ en $v_k : v_0$ voor. Hierin is $b_k : b_0 = 2\gamma$ en $v_k : v_0 = 2(\gamma + 1)$.

De waarde van $b_k : b_0$ (en van $v_k : v_0$), d.w.z. van γ, zal bij *verschillende* stoffen afhangen van de waarde der *kritische temperatuur*. Maar bij *een en dezelfde* stof, beschouwd bij verschillende temperaturen, verliest $b_k : b_0$ (en $v_k : v_0$) natuurlijk buiten T_k hare beteekenis. Dit is echter niet het geval met $b_g : b_0$, welke grootheid bij de kritische temperatuur door (30^b) in verband staat met $b_k : b_0$. Wij hebben nl. :

$$(b_g - b_0)_k = (b_k - b_0) \sqrt[n_k]{\frac{x_k}{x_k - b'_k}}.$$

Substitueert men hierin voor $(b_k - b_0) : b_0$ hare waarde $2\gamma_k - 1$, voor $x_k = (b_k - b_0) : (v_k - v_0)$ de waarde $(2\gamma_k - 1) : (2\gamma_k + 1)$, en voor b'_k de waarde $(2\gamma_k - 1)^2 : 4\gamma_k(\gamma_k + 1)$ — zie boven, en ook I, p. 803 — zoo vindt men na eenige herleidingen :

$$\left(\frac{b_g - b_0}{b_0}\right)_k = (2\gamma_k - 1) \sqrt[n_k]{\frac{4\gamma_k(\gamma_k + 1)}{4\gamma_k + 1}}, \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

waarin $n_k = 8\gamma_k(\gamma_k + 1) : (2\gamma_k - 1)(4\gamma_k + 1)$, volgens (31) van II.

Dit brengt ons vanzelf op het denkbeeld de bovenstaande beschouwingen algemeener te maken door te stellen $b_g : b_0 = 2\gamma'$; zoodat niet alleen bij de kritische temperatuur de vergelijking (33) geldt, waarin γ_k de geredueerde richtingscoëfficient der rechte middellijn voorstelt in de buurt van T_k — maar geheel algemeen bij elke willekeurige temperatuur de betrekking

$$\frac{b_g - b_0}{b_0} = 2\gamma' - 1 = (2\gamma - 1) \sqrt[n]{\frac{4\gamma(\gamma + 1)}{4\gamma + 1}}, \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

waarin bij een willekeurige stof γ dus met γ' mede verandert, wanneer T verandert.

De grootheid γ staat dan buiten T_k niet meer in betrekking tot eenige $b_k : b_0$ of met den gereduceerden richtingscoëfficient der rechte middellijn in dat punt — maar stelt toch bij iedere willekeurige temperatuur voor: de waarde van $^1/_2 (b_k : b_0)$, of van genoemden richtingscoëfficient, bij een *andere stof, waarvan de kritische temperatuur met die temperatuur zou overeenstemmen.* Zoodoende is er ook buiten T_k nog iets van de oorspronkelijke beteekenis van γ overgebleven.

Bij *een en dezelfde* stof zal men dus, gaande van $T = 0$ tot $T = \infty$, *alle* typen te zien krijgen die men bij *verschillende* stoffen vindt bij hunne kritische temperatuur. *Iedere* stof nadert tot het *ideale* type met standvastige b, wanneer men de temperatuur slechts tot 0 laat naderen; *iedere* stof nadert tot het grenstype der stoffen met hoog moleculair gewicht ($\gamma_k = 1$), wanneer de temperatuur slechts hoog genoeg wordt genomen. Dit is reeds in I (zie § 7, p. 805—806) uitvoerig uiteengezet, en ik kan hiervan dus gevoegelijk afstappen.

Opmerking.

Voor ik evenwel overga tot de behandeling der temperatuurafhankelijkheid van γ' en γ, zij hier een opmerking ingelascht aangaande de noodzakelijke gevolgen van bovenstaande beschouwingen ten opzichte van het verloop der „*rechte middellijn*". Wanneer men nl. bij een stof van de kritische temperatuur afdaalt naar lagere temperaturen, zal $b_g - b_0$, dus ook γ, gestadig afnemen; zoodat de helling der rechte middellijn bij een willekeurige temperatuur (welke helling bij iedere temperatuur afhankelijk zal wezen van het aldaar door $b_g - b_0$ bepaalde type van de isotherm bij de beschouwde temperatuur) ook zal moeten *afnemen* van de bij T_k gemeten waarde γ_k tot de laagste waarde toe, d.w.z. tot $\gamma = {}^1/_2$, geldende bij een ideale stof ($T_k = 0$). M.a.w. de rechte middellijn zal onmogelijk *recht* kunnen blijven, maar zal een zoodanige kromming vertoonen, dat de eindrichting bij $T = 0$ (verondersteld dat bij deze lage temperaturen nog vloeistofvolumina te verwezenlijken zouden zijn) tot ongeveer 0,5 nadert.

Het spreekt van zelf dat de *wet* volgens welke die afname plaats heeft, *niet* dezelfde behoeft te wezen als de wet die de afname van γ' of γ met de temperatuur bepaalt, omdat bij een en dezelfde stof wel bij de *kritische* temperatuur γ_k onmiddellijk samenhangt met het verloop van de rechte middellijn aldaar, maar dit natuurlijk niet meer het geval is beneden de kritische temperatuur, waar $b_k : b_0$ en γ hunne oorspronkelijke beteekenis hebben verloren. Een *afzonderlijk*

onderzoek zal later dienen uit te maken hoe de werkelijke richting van de rechte middellijn beneden T_k met de temperatuur samenhangt.

Dat de richtingsverandering bij *gewone* stoffen evenwel nooit zeer groot zal zijn, tenminste niet in den beginne, volgt daarmit dat volgens de aanstonds op te stellen veranderingswet van γ — waarmede de richtingsverandering der rechte middellijn in elk geval *parallel* zal loopen — een eenigszins belangrijke afname van γ eerst bij *lagere* temperaturen zal optreden, d. w. z. bij temperaturen die belangrijk lager zijn dan de kritische. Bij stoffen als Waterstof en Helium, waar de kritische temperatuur zoo dicht bij het absolute nulpunt ligt, zal natuurlijk een *sterkere* kromming der rechte middellijn te verwachten zijn.

15. *Een betrekking tusschen γ_k en T_k.*

Er werd nu door mij gevonden, dat de grootheid γ_k bij T_k, d.w.z. de (gereduceerde) richtingscoëfficient van de rechte middellijn, op uiterst eenvoudige wijze met T_k samenhangt, en wel volgens de betrekking

$$\frac{b_k - b_0}{b_0} = 2\gamma_k - 1 = 0{,}038\sqrt{T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Uit de volgende tabel moge blijken met welke nauwkeurigheid door deze eenvoudige formule de waarde der grootheid γ_k wordt aangegeven.

	T_k	$\sqrt{T_k}$	$2\gamma_k - 1$	γ_k berekend	γ_k gevonden
Helium	5.2	2.28	0.0866	0.543	$\pm$ 0.56
Waterstof	32.3	5.68	0.2158	0.608	0.604
Argon	150.65	12.27	0.4763	0.738	0.745
Xenon	289.7	17.02	0.6468	0.823	0.813
Acetyleen	308.5	17.56	0.6673	0.834	0.858
Isopentaan	460.9	21.47	0.8159	0.908	0.914
Fluorbenzol	559.6	23.66	0.8991	0.950	0.933

Deze tabel vereischt eenige toelichting. Van de vele stoffen waarvan de waarden te mijner beschikking stonden, heb ik slechts eenige *typeerende* gekozen, en wel telkens die stoffen welke evenals in de tabel in I, p. 804 een *klasse* vertegenwoordigen, wat de grootte van γ_k betreft. Zuurstof is niet opgenomen, omdat wij reeds uit I, p. 804

weten dat volgens de bij O_2 gevonden waarden van s en f de waarde van γ_k ongeveer 0,72 zou moeten zijn, terwijl 0,813 is gevonden, evenals bij Xenon. Wij hebben dit aan associatie toegeschreven. Ook bij CO_2, dat tot de klasse van het acetyleen behoort, levert de formule een te geringe waarde van γ_k, nl. 0,85, terwijl 0,9 gevonden is. Of ook hier associatie van de vloeistof in het spel is, is mij niet bekend. Tot de iso-pentaan-groep behoort ook n-pentaan en andere stoffen, waarvan T_k in de buurt van 460° à 470° (absoluut) ligt, en γ in de buurt van 0,90 à 0,92. Voor Isopentaan is volgens de opgave van YOUNG $\gamma_k = 0{,}916$. De door ons in de tabel vermelde waarde 0,914 is een middelwaarde. Evenzeer behoort tot de Fluorbenzol-groep ook C_6H_6, CCl_4 en dergelijke stoffen met T_k in de buurt van 550° à 560° absoluut, en $\gamma_k = 0{,}93$ à 0,94. De opgegeven waarde 0,933 is weer een middelwaarde.

Wat H_2O betreft, waarvan $T_k = 638$, $\sqrt{T_k} = 25{,}26$ is, hier zou een waarde 0,98 voor γ_k volgen ($2\gamma_k - 1 = 0{,}96$). Het is mij niet bekend of experimenteel een voldoende vaststaande waarde van γ_k voor water bekend is; waarschijnlijk zal deze wel weer grooter dan 0,98 zijn, omdat ook H_2O geassocieerd is, zij het dan ook bij lagere temperaturen dan de kritische.

Zelfs voor een stof met een kritische temperatuur van 900° zou volgens (35) γ_k nog slechts 1,07 zijn. Evenwel — bij zeer hooge temperaturen zal $b_k : b_0$, en dus evenzeer $b_g : b_0$, wel tot een *limietwaarde* naderen, zoodat de coëfficient 0,038 bij $\sqrt{T_k}$ bij hoogere temperaturen waarschijnlijk geleidelijk zal afnemen. Maar hiervan is vooralsnog niets bekend, en ik zal mij dus thans onthouden van het aangeven van een meer algemeene uitdrukking, ontleend aan theoretische beschouwingen op den grondslag der waarschijnlijkheidsrekening (statistische mechanica), waarvan (35), of liever (36), slechts een bijzonder geval zou zijn, alleen geldig voor temperaturen tot ongeveer 600° absoluut. Ook die uitdrukking kenmerkt zich door bijzondere eenvoudigheid.

Ten slotte eenige aanduidingen aangaande de bronnen der opgegeven waarden van T_k en γ_k (gevonden).

Helium. De waarde van $T_k = 5{,}2$ is die van KAMERLINGH ONNES in Comm. 124 (zie ook Suppl. N°. 21). De vroegere opgaven in Comm. 102*a*, 112 en 119 wijken maar weinig van deze definitieve waarde af. De waarde van γ_k (gevonden) volgt uit de opgave voor f uit Comm. 124, nl. 4,46 als laagste grens. Identificeert men f met f', wat *hier* zeker geoorloofd is wegens de geringe veranderlijkheid van b bij Helium, dan zou uit $f' = 4{,}5$ volgen $\gamma_k = {}^1/_8 f' = 0{,}56$. Een *directe* bepaling van γ_k is mij niet bekend.

Waterstof. In Comm. 119 wordt opgegeven $T_k = 32{,}3$. Uit $f = 4{,}83$ (zie KUENEN, die Zustandsgleichung, p. 142) zou volgen $\gamma_k = 0{,}604$. Ook hier is mij van een directe bepaling van γ_k niets bekend.

Argon. Volgens Comm. 115 is $T_k = -122{,}44 + 273{,}09 = 150{,}65$. Hier is door directe waarneming (Comm. 131) gevonden $\gamma_k = 0{,}7446 = 0{,}745$ [1]).

Xenon. Hier vind ik opgegeven $T_k = 16{,}6 + 273{,}1 = 289{,}7$, en verder $\gamma_k = 0{,}813$, daar de grenslijn geheel coïncideert met die van O_2, waar $\gamma_k = 0{,}813$.

Wij kunnen dus wel met groote benadering bij stoffen, waarvan de kritische temperatuur niet hooger ligt dan ± 600° absoluut (330° C.), de formule $2\gamma_k - 1 = 0{,}038\ \sqrt{T_k}$ opstellen, en bij uitbreiding tot willekeurige temperaturen:

$$2\gamma - 1 = 0{,}038\ \sqrt{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35a)$$

Voor $(b_g - b_0) : b_0 = 2\gamma' - 1$, ook geldende wanneer een stof bij willekeurige temperaturen wordt beschouwd en niet alleen bij de kritische, kan men gevoegelijk stellen:

$$\frac{b_g - b_0}{b_0} = 2\gamma' - 1 = 0{,}041\ \sqrt{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Immers, uit (34) kunnen wij voor iedere waarde van γ, bedenkende dat $n = 8\gamma\,(\gamma + 1) : (2\gamma - 1)\,(4\gamma + 1)$, de overeenkomstige waarde van $(2\gamma' - 1) : (2\gamma - 1)$ berekenen. Wij zullen dan voor die verhouding de middelwaarde 1,08 vinden, zoodat de factor van $\sqrt{T}$ gemiddeld 0,038 (dat ook een middelwaarde voorstelt) $\times$ 1,08 = 0,041 zal worden.

Het zal hierbij wel in den aard der zaak liggen dat de factor 0,041 in de formule voor $b_g - b_0$ voor alle stoffen dezelfde is, maar de factor 0,038 in de formule voor $b_k - b_0$ van stof tot stof iets varieert, al naar de waarde van de verhouding $(b_g - b_0) : (b_k - b_0)$. Immers b_g is om zoo te zeggen een *natuurlijk* punt in de reeks van waarden tusschen de eindpunten b_0 en b_g — maar b_k slechts een toevallig punt, afhankelijk van de ligging van het kritisch punt. Hieruit volgt evenwel dat thans, bij Helium b.v., de factor bij $(b_k - b_0) : b_0$ grooter dan 0,038 zal worden, en wel 0,041 : 1,004 = 0,041, omdat bij He de waarde van $(b_g - b_0) : (b_k - b_0) = 1{,}004$ is. Maar dit is geen bezwaar, want He kan zeer goed een iets grootere waarde van den factor verdragen. Met 0,041 zou nl. $2\gamma_k - 1 = 0{,}0931$ worden; dus $\gamma_k = 0{,}547$, alzoo slechts weinig hooger dan 0,543 en nog altijd kleiner dan 0,56.

[1]) Uit $s = 8\,\gamma_k : (1 + \gamma_k) = 3{,}424$ (Comm. 131) zou volgen $\gamma_k = 0{,}748$, wat uitstekend met de gevonden waarde overeenstemt.

Voor de volledigheid geef ik nog even de verbeterde waarden van γ_k (berekend) op voor de andere in de tabel genoemde stoffen. Bij H_2 zou $\gamma_k = 0{,}615$ worden. (hier is de reductiefactor $\theta = (b_g - b_0) : (b_k - b_0) = 1{,}011$). Voor Argon vindt men $\gamma_k = 0{,}739$ (met $\theta = 1{,}053$); voor Xenon met $\theta = 1{,}077$ de waarde 0,824 — beide nagenoeg identiek met de waarden in de oorspronkelijke tabel. C_2H_2 geeft $\gamma_k = 0{,}832$ met $\theta = 1{,}084$; Isopentaan $\gamma_k = 0{,}897$ met $\theta = 1{,}11$; Fluorbenzol ten slotte $\gamma_k = 0{,}933$ met $\theta = 1{,}12$. De laatste waarde van γ_k is nu ook gelijk aan de „gevonden" waarde van γ_k.

16. *Berekening der theoretische b-waarden.*

De waarden van b kunnen thans uit de gereduceerde toestandsvergelijking in den vorm [zie I, p. 796, verg. (c)]

$$\left(\varepsilon + \frac{f'-1}{u^2}\right)(n - \beta) = s\,m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

worden berekend. Daarin stelt β voor $b : v_k$. De aldus gevonden waarden kunnen dan worden vergeleken met die welke wij uit (30) en (35) kunnen berekenen. Wat de vergelijking (30) betreft, hiervoor kan worden geschreven:

$$\left(\frac{b-b_0}{b_0} : \frac{b_k-b_0}{b_0}\right)^n = \frac{1 - \frac{b'_k}{x_k}\left(\frac{x}{x_k}\right)^n}{1 - b'_k : x_k},$$

d. w. z. met $(b_k - b_0) : b_0 = 2\gamma - 1$, $b'_k = (2\gamma-1)^2 : 4\gamma(\gamma+1)$, $x_k = (2\gamma-1) : (2\gamma+1)$, $x = (b-b_0) : (v - v_0)$:

$$\left(\frac{b-b_0}{b_0} \cdot \frac{1}{2\gamma-1}\right)^n = \frac{1 - \frac{4\gamma^2-1}{4\gamma(\gamma+1)}\left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\frac{2\gamma+1}{2\gamma-1}\right)^n}{1 - \frac{4\gamma^2-1}{4\gamma(\gamma+1)}}.$$

In deze vergelijking komt $b - b_0$ zoowel in het eerste als in het tweede lid voor, en kan daaruit niet (tengevolge der n^e macht) worden opgelost. Wij zijn dus genoodzaakt voor de berekening $v - v_0$ op te lossen, en vinden dan na eenige herleidingen ($v_0 = b_0$):

$$\frac{v-v_0}{v_0} = \frac{\frac{2\gamma+1}{2\gamma-1}\frac{b-b_0}{b_0}}{\sqrt[n]{\frac{4\gamma(\gamma+1)}{4\gamma^2-1} - \frac{4\gamma+1}{4\gamma^2-1}\left[\frac{1}{2\gamma-1}\frac{b-b_0}{b_0}\right]^n}}, \quad . \quad . \quad (38)$$

waarin $n = 8\gamma(\gamma+1) : (2\gamma-1)(4\gamma+1)$, terwijl $2\gamma - 1 = 0{,}038\sqrt{T}$ is.

Ten einde een voorstelling te verkrijgen aangaande het feitelijke verloop der kromme $b = f(v)$ volgens formule (38), heb ik — ook met het oog op de toetsing der berekende waarden aan die welke

de toestandsvergelijking voor Argon b.v. zal opleveren — de moeite genomen de overeenkomstige waarden van $(b-b_0):b_0$ en $(v-v_0):v_0$ te berekenen voor verschillende waarden van γ, d.w.z. van T.

De grenswaarde b_g bij $v=\infty$ vindt men blijkbaar door den noemer van (38) $=0$ te stellen, waaruit volgt:

$$\frac{b_g-b_0}{b_0}=(2\gamma-1)\sqrt[n]{\frac{4\gamma(\gamma+1)}{4\gamma+1}} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad (38a)$$

overeenstemmende met (34).

En wat de grenswaarde $(b-b_0):(v-v_0)$ bij $b=b_0$, $v=v_0$ betreft, zoo volgt uit (30b) van I terstond:

$$Lim\frac{(b-b_0)}{(v-v_0)}=x_0=x_k\sqrt[n]{\frac{x_k}{b'_k}}=\frac{2\gamma-1}{2\gamma+1}\sqrt[n]{\frac{4\gamma(\gamma+1)}{4\gamma^2-1}}, \quad (38b)$$

wanneer men in plaats van γ_k wederom geheel algemeen γ schrijft.

a. $\gamma=0{,}9$. ($T=\pm 450$ absoluut).

Voor n vindt men 171 : 46 : 3,7174, zoodat (38) enz. overgaat in

$$\left.\begin{aligned}\frac{v-v_0}{v_0}&=3{,}5\,\frac{b-b_0}{b_0}:\sqrt[3{,}7]{\frac{171}{56}-\frac{115}{56}\left[\frac{5}{4}\,\frac{b-b_0}{b_0}\right]^{3{,}7}}\\ (b_g-b_0):b_0&=0{,}8\sqrt[3{,}7]{171:115}\quad;\quad x_0=\tfrac{2}{7}\sqrt[3{,}7]{171:56}\end{aligned}\right\}.$$

Dit geeft (voor n niet de afgekorte waarde 3,7, maar 3,7174 nemende) het volgende overzicht.

$$(b_g-b_0):b_0=0{,}8901\quad;\quad x_0=0{,}3858$$

$(b-b_0):b_0=0.8$	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$(v-v_0):v_0=2.8:1$	2.45:	2.1:	1.75:	1.4:	1.05:	0.7:	0.35:
	1.1719	1.2582	1.3057	1.3313	1.3438	1.3488	1.3502
$=2.8$	2.091	1.669	1.340	1.052	0.781	0.519	0.259

Wij hebben derhalve bij $\gamma=0{,}9$:

$b:b_0$	1.89	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1
$v:v_0$	∞	3.8*	3.09	2.67	2.34	2.05	1.78	1.52	1.26	1
$\frac{b-b_0}{v-v_0}$	0	0.286	0.335	0.360	0.373	0.380	0.384	0.385	0.386	0.386

Uit dit overzicht volgt, wat voor praktische doeleinden van gewicht is, dat de richting der kromme $b=f(v)$ reeds zeer spoedig — en wel bij ongeveer $v=0{,}6\,v_k$ — tot de eindrichting, gegeven

door $(b-b_0):(v-v_0)=0{,}386$, nadert. Reeds in II, p. 896 merkte ik op, dat aangezien $b''_0=0$ is, het eindgedeelte der kromme vrijwel *als een rechte lijn* zal verloopen. Inderdaad komt dit uit; reeds bij $v:v_0=2{,}34$, waar $(b-b_0):(v-v_0)=0{,}373$ is, verschilt de richting niet veel meer van de eindrichting. Wij voerden zooeven de grootheid $v_{k'}$ in (in deze en de volgende tabellen door een * aangeduid); daarmede wordt bedoeld de waarde van v, die met v_k *zou* overeenstemmen, *indien* de beschouwde stof bij de aangenomen temperatuur (hier $\pm$ 450°) hare kritische temperatuur zou hebben. Dan ware n.l. $\gamma=0{,}9=\gamma_{k'}$, en derhalve $v_{k'}:v_0=2(\gamma_{k'}+1)=3{,}8$, zoodat $v=2{,}34\,v_0$ dan $=0{,}6\,v_{k'}$ is.

b. $\gamma=0{,}75$. ($T=\pm 150$ absoluut).

Voor n vinden wij 5,25, en verder is

$$\left.\begin{aligned}\frac{v-v_0}{v_0}&=5\,\frac{b-b_0}{b_0}:\left\{\sqrt[5{,}25]{\frac{21}{5}-\frac{16}{5}\left(2\,\frac{b-b_0}{b_0}\right)^{5{,}25}}\right\},\\ (b_g-b_0):b_0&=0{,}5\,\sqrt[5{,}25]{21:16}\quad;\quad x_0=0{,}2\,\sqrt[5{,}25]{4{,}2}\end{aligned}\right.$$

gevende:

$$(b_g-b_0)\;:\;b_0=0{,}5266\quad;\quad x_0=0{,}2629$$

$(b-b_0):b_0=0.5$	0.4	0.3	0.2	0.1
$(v-v_0):v_0=2.5:1$	2:	1.5:	1:	0.5:
	1.2486	1.3010	1.3128	1.3143
$=2.5$	1.602	1.153	0.762	0.380

Wij hebben mitsdien bij $\gamma=0{,}75$:

$b:b_0$	1.53	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1
$v:v_0$	∞	3.5*	2.60	2.15	1.76	1.38	1
$\frac{b-b_0}{v-v_0}$	0	0.200	0.250	0.260	0.262^5	0.263	0.263

Ook hier is reeds bij $v=0{,}6\,v_{k'}$, ja zelfs bij $v=2{,}6\,v_0=0{,}75\,v_{k'}$, de kromme $b=f(v)$ nagenoeg rechtlijnig.

Evenals bij $\gamma=0{,}9$ ziet men ook in bovenstaande tabel duidelijk, *dat de grootste verandering van b in de buurt van het kritisch (of pseudo) kritisch punt valt*; vandaar de betrekkelijk groote waarden voor b'_k en b''_k, waardoor $r=v_k:b_k$ van de ideale waarde 3 tot

een zooveel geringere waarde, b.v. 2,1 (bij $\gamma_k = 0{,}9$) of 2,33 (bij $\gamma_k = 0{,}75$) terugvalt. Wij kunnen zeggen dat de kromme $b = f(v)$ aan het begin en aan het einde nagenoeg rechtlijnig verloopt (bij het begin, tusschen $v = \infty$ en $v =$ iets $> v_k$, evenwijdig aan de v-*as*), terwijl in het stuk iets voor en iets voorbij v_k de richtingsverandering tot stand komt van 0 tot de eindrichting, gegeven door x_0 (boven resp. 0,39 en 0,26).

c. $\gamma = 0{,}70$. ($T = \pm 100$).

Thans is $n = 119 : 19 = 6{,}2632$, en verder

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{v - v_0}{v_0} = 6\,\dfrac{b - b_0}{b_0} : \left\{ \sqrt[6{,}26]{\dfrac{119}{24} - \dfrac{95}{24}\left(2{,}5\,\dfrac{b - b_0}{b_0}\right)^{6{,}26}} - 1 \right\} \\ (b_g - b_0) : b_0 = 0{,}4\ \sqrt[6{,}26]{119 : 95}\ ;\quad x_0 = {}^1\!/_6\ \sqrt[6{,}26]{119 : 24} \end{array}\right\},$$

waaruit volgt:

$$(b_g - b_0 : b_0 = 0{,}4146\quad ;\quad x_0 = 0{,}2152$$

$(b - b_0) : b_0 = 0.4$	0.3	0.2	0.1
$(v - v_0) : v_0 = 2.4 : 1$	1.8 : 1.2625	1.2 : 1.2891	1.1 : 1.2912
$= 2.4$	1.426	0.931	0.465

Hierdoor wordt bij $\gamma = 0{,}70$:

$b : b_0$	1.41^5	1.4	1.3	1.2	1.1^5	1
$v : v_0$	∞	3.4*	2.43	1.93	1.46^5	1
$\dfrac{b - b_0}{v - v_0}$	0	0.167	0.210	0.215	0.215	0.215

Bij $v : v_0 = 2{,}43$, derhalve $v = 0{,}7\, v_k$, is de eindrichting reeds bereikt.

d. $\gamma = 0{,}65$. ($T = \pm 50$).

Voor n vinden wij de waarde $143 : 18 = 7{,}9444$. Verder is

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{v - v_0}{v_0} = \dfrac{23}{3}\,\dfrac{b - b_0}{b_0} : \left\{ \sqrt[7{,}9]{\dfrac{143}{23} - \dfrac{120}{23}\left(\dfrac{10}{3}\,\dfrac{b - b_0}{b_0}\right)^{7{,}9}} - 1 \right\} \\ (b_g - b_0) : b_0 = 0{,}3\ \sqrt[7{,}9]{143 : 120}\ ;\quad x_0 = {}^3\!/_{23}\ \sqrt[7{,}9]{143 : 23} \end{array}\right\},$$

gevende:

$$(b_g - b_0) : b = 0{,}3067\quad ;\quad x_0 = 0{,}1642$$

$(b-b_0) : b_0 = 0.3$	0.2	0.1
$(v-v_0) : v_0 = 2.3 : 1$	$^{23}/_{15} : 1.2532$	$^{23}/_{30} : 1.2586$
$= 2.3$	1.223^5	0.609

Dientengevolge wordt bij $\gamma = 0{,}65$:

$b : b_0$	1.31	1.3	1.2	1.1	1
$v : v_0$	∞	3.3*	2.22	1.61	1
$(b\ b_0) : (v-v_0)$	0	0.130	0.163^5	0.164	0.164

Wederom is de eindrichting bereikt bij $v = 0{,}7\ v_{k'}$.

e. $\gamma = 0{,}60$. $(T = \pm 25)$.

De waarde van n is $192 : 17 = 11{,}294$. Hierdoor wordt

$$\frac{v - v_0}{v_0} = 11\,\frac{b-b_0}{b_0} : \left\{\sqrt[11,3]{\frac{96}{11} - \frac{85}{11}\left(5\,\frac{b-b_0}{b_0}\right)^{11,3}}\right\},$$

$(b_g - b_0) : b_0 = 0{,}2\ \sqrt[11,3]{96 : 85}$; $x_0 = {}^1/_{11}\ \sqrt[11,3]{96 : 11}$

gevende:

$$(b_g - b_0) : b_0 = 0{,}2022 \quad ; \quad x_0 = 0{,}1101$$

$(b-b_0) : b_0 = 0.2$	0.1
$(v-v_0) : v_0 = 2.2 : 1 = 2.2$	$1.1 : 1.2114 = 0.908$

zoodat bij $\gamma = 0{,}60$ wordt:

$b : b_0$	1.202	1.2	1.1	1
$v : v_0$	∞	3.2*	1.91	1
$(b-b_0) : (v-v_0)$	0	0.091	0.110	0.110

Even voorbij $v_{k'}$ is de afwijking van de eindrichting reeds onbelangrijk.

f. $\gamma = 0{,}55$. $(T = \pm 5)$.

Hier is $n = 341 : 16 = 21{,}3125$, en verder

$$\left.\begin{aligned} \frac{v-v_0}{v_0} &= 21\,\frac{b-b_0}{b_0} : \sqrt[21,3]{\frac{341}{21} - \frac{320}{21}\left(10\,\frac{b-b_0}{b_0}\right)^{21,3}} \\ (b_g-b_0) : b_0 &= 0{,}1\ \sqrt[21,3]{341:320} \quad ; \quad x_0 = {}^1/_{21}\ \sqrt[21,3]{341:21} \end{aligned}\right\},$$

waaruit volgt:

$$(b_g-b_0) : b_0 = 0{,}1003 \quad ; \quad x_0 = 0{,}05428,$$

zoodat wij vinden (b.v. bij een *Helium*-isotherm bij hare kritische temperatuur):

$b : b_0$	1.1003	1.1	1
$v : v_0$	∞	3.1*	1
$(b-b_0) : (v-v_0)$	0	0.0476	0.0543

En eindelijk zou men bij $\gamma = 0{,}50$ ($T=0$), waar b onveranderlijk is, vinden $b : b_0 = 1$ bij alle waarden van $v : v_0$, terwijl $(b-b_0) : (v-v_0)$ steeds $= 0$ is.

Gaan wij ten slotte nog eens na volgens welke wet of benaderde wet de gevonden waarden van x_0 — d.w.z. van de eindrichting van de kromme $b = f(v)$ — met γ of T verandert.

Uit (38*b*) volgt $x_0 = (2\gamma-1) \times \frac{1}{2\gamma+1} \sqrt[n]{\frac{4\gamma(\gamma+1)}{4\gamma^2-1}}$. Wij zullen zien dat hierin de factor van $2\gamma - 1$ vrijwel constant is tusschen $\gamma = 0{,}75$ en $\gamma = 0{,}55$.

$\gamma = 0.90$	0.75	0.70	0.65	0.60	0.55	0.50
$x_0 = 0.386$	0.263	0.215	0.164	0.110	0.0543	0
$x_0 : (2\gamma-1) = 0.482$	0.526	0.538	0.547	0.551	0.543	0.5

Zondert men 0,482 bij $\gamma = 0{,}9$, en 0,5 bij $\gamma = 0{,}5$ uit, dan is de middelwaarde der andere waarden 0,541, en men kan dus met eenige nauwkeurigheid schrijven:

$$Lim \left(\frac{b-b_0}{v-v_0}\right)_0 = 0{,}54\,(2\gamma-1).$$

Maar aangezien $2\gamma-1 = 0{,}038\sqrt{T}$ is, zoo heeft men ook:

$$Lim \frac{b-b_0}{v-v_0} = 0{,}02\sqrt{T}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

wat volgens het bovenstaande dus ook zal gelden langs het *geheele eindgedeelte* der kromme $b = f(v)$, vanaf waarden van $v = 0{,}7\ v_k$ tot $v = v_0$.

Bij Argon komen praktisch bij temperaturen $\leqq T_k$ slechts in aanmerking $\gamma = 0{,}75$ ($T = 150$) en $\gamma = 0{,}70$ ($T = 100$), aangezien de waarnemingen niet verder dan $T = 90$ (absoluut) zijn voortgezet. Beschouwen wij alzoo bij Argon een isotherm beneden het kritisch punt, dan kan men aannemen dat (mits niet *al* te dicht bij T_k) bij het *damp*volume de waarde van b praktisch met b_g zal overeenstemmen, terwijl bij het *vloeistof*volume de b-waarde zal voldoen aan bovenstaande vergelijking (39).

Schrijft men (39) in den gereduceerden vorm

$$Lim \frac{(b : v_k) - (v_0 : v_k)}{(v : v_k) - (v_0 : v_k)} = 0{,}02 \sqrt{T}\ ,$$

en bedenkt men dat $b : v_k = \beta$, $v : v_k = n$, en $v_0 : v_k = n_0 = \beta_0 = 1 : 2\,(1 + \gamma_k)$ is, dan wordt bij Argon:

$$(\beta - {}^2/_7) : (n - {}^2/_7) = 0{,}02 \sqrt{T}\ , \qquad (n < 0{,}7) \quad . \quad . \quad (40)$$

wanneer $\gamma_k = 0{,}75$ wordt genomen.

Daar $1 - (\beta - {}^2/_7) : (n - {}^2/_7)$ ook $= (n - \beta) : (n - {}^2/_7)$ is, zoo kan men ook schrijven:

$$n - \beta = (n - {}^2/_7)\,(1 - 0{,}02 \sqrt{T})\ , \qquad (n < 0{,}7) \quad . \quad . \quad (40a)$$

waarin n—β door de toestandsvergelijking (37) bepaald is. De vergelijking (40^a) kan o. a. dienen om bij lage temperaturen de afhankelijkheid van het gereduceerde vloeistofvolume van de temperatuur te bepalen.

17. *Berekening der b-waarden uit de isothermen van Argon.*

Teneinde de gereduceerde toestandsvergelijking van Argon te kunnen opmaken, moeten wij in de eerste plaats nauwkeurig de kritische gegevens kennen. Voor de kritische dichtheid ϱ_k nam ik aan de waarde 0,53078 uit Comm. Leiden 131 (MATHIAS, KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN). Afgekort dus 0,531. Hierbij is ondersteld dat de rechte middellijn tot aan het kritisch punt recht blijft. De waarden van CROMMELIN in Comm. 115 ($\varrho_k = 0{,}509$) en Comm. 118^a ($\varrho_k = 0{,}496$) zijn beide te laag.

Voor T_k is genomen — 122°,44 C = 150,65 absoluut, en voor p_k de waarde 47,996, afgekort tot 48,0 — beide uit Comm. 115.

Voor s namen wij de waarde $s = 3{,}424$ uit Comm. 131 aan. In Comm. $120a$ (KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN) is een te lage

waarde, nl. 3,283, opgegeven (in verband met de te geringe kritische dichtheid).

Eindelijk de waarde van f. Uit Comm. 120^a leiden wij af $f > 2{,}577 \times 2{,}3026$, derhalve $f > 5{,}933$ (Comm. 115 geeft de te lage waarde 5,712). Uit $s = 8f' : (8 + f')$ — zie I, formule (7) — zou volgen $f' = 5{,}986$. En uit $f' = 8\gamma$ — zie I, formule (17) — volgt met $\gamma = 0{,}7446$ de waarde $f' = 5{,}957$. Nu is $f = f'(1 + \varphi)$ — zie I, formule (5) — derhalve, daar φ klein positief is, f *iets* grooter dan f'. Wij kunnen dus veilig uit de twee waarden 5,99 en 5,96 voor f' tot de waarde 6,00 voor f besluiten, hetgeen mede aan de voorwaarde $f > 5{,}93$ voldoet.

Voor de rechte middellijn geeft Comm. 131 als gereduceerden richtingscoëfficient $0{,}0026235\ T_k : \varrho_k$, gevende met de boven aangegeven waarden van T_k en ϱ_k de waarde $\gamma = 0{,}7446$. Wij zagen zooeven dat deze waarde een goede waarde voor f' levert. Trouwens uit $s = 8\gamma : (1 + \gamma)$ zou voor γ volgen $\gamma = 0{,}748$. De vroegere waarde uit Comm. 120a, nl. $0{,}003050\ T_k : \varrho_k = 0{,}9027$, is veel te hoog, en zou ook in het geheel niet overeenstemmen met onze temperatuurbetrekking $2\gamma - 1 = 0{,}038\sqrt{T}$, welke 0,738 levert, in goede overeenstemming met 0,745, maar in zeer slechte met 0,903, welke hooge waarde van γ slechts zou toekomen aan stoffen van het Isopentaantype met een kritische temperatuur van ongeveer 450 absoluut, d.i. drie maal zoo hoog als die van Argon.

Wij zien hieruit hoe nuttig de bovenstaande tabel in § 15, vereenigd met die in I, p. 804, voor een eerste oriëntatie aangaande de kritische data kan zijn.

De toestandsvergelijking (37) gaat alsnu over in (ook voor f'' de waarde 6 aannemende)

$$\left(\varepsilon + \frac{5}{n^2}\right)(n - \beta) = 3{,}424\, m,$$

waaruit kan worden opgelost:

$$\beta = n - \frac{3{,}424 m}{\varepsilon + 5 : n^2}.$$

De hier volgende opgaven zijn alle ontleend aan Comm. 118b, p. 19 ff. (Kamerlingh Onnes en Crommelin) en aan het Akademieverslag van 6 Nov. 1913, p. 510 ff. (Crommelin). (Sinds ook Comm. 138).

De waarde van β_k volgt uit $r = v_k : b_k = 1 : \beta_k$, derhalve $\beta_k = 1 : r$. Nu is $r = (1 + \gamma) : \gamma$ — zie I, formule (14) — zoodat $\beta_k = \gamma : (1 + \gamma) = 0{,}427$ wordt. Met $r = 1 + 8 : f'$ (zie I, (7)) volgt met $f' = 6$ voor r de waarde 2,33, dus voor β_k de waarde $^3/_7 = 0{,}429$. Daar verder $2\gamma = b_k : b_0 = \beta_k : \beta_0$ is, zoo is $\beta_0 = \beta_k : 2\gamma = 0{,}429 : 1{,}5 = 0{,}286$.

Nog zijn wij niet gereed de berekeningen uit te voeren, daar de opgegeven volumina alle herleid moeten worden tot „gereduceerde" volumina. Nu correspondeert (Comm. 118, p. 8) $\varrho = 0{,}1073$ met $d_A = 60{,}21$, dus zou $\varrho = 0{,}5308$ (de kritische dichtheid, overeenstemmende met $n = 1$) overeenstemmen met $d_A = 297{,}84$, d.w.z. met $V_A = 1 : 297{,}84$. Dit is alzoo de waarde van V_A bij het kritisch punt. Om deze tot 1 te brengen ($n = 1$), moet derhalve dit en alle andere volumina met den factor 297,84 worden vermenigvuldigd.

a. De isotherm van 20°,39 C, d.w.z. (met $T_0 = 273{,}09$) $T = 293{,}48$ absoluut. Hieruit volgt $m = 293{,}48 : 150{,}65 = 1{,}948$, dus $3{,}424\, m = 6{,}670$, zoodat

$$n - \beta = 6{,}670 : (\varepsilon + 5 : n^2)$$

wordt. Nu is b.v. opgegeven (bij $p = 21{,}783$) $d_A = 20{,}499$. De waarde van V_A is dus $1 : 20{,}499$, en volgens het bovenstaande derhalve $n = 297{,}84 : 20{,}499$. Wij moeten dus alle opgegeven waarden van d_A op 297,84 deelen. Zoodoende berekenden wij het volgende overzicht.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon + 5 : n^2$	$n - \beta$	β
21.783	20.499	0.4538	14.529	0.4775	13.969	0.560
34.487	32.590	0.7185	9.139	0.7784	8.570	0.569
49.604	47.319	1.0334	6.294	1.1597	5.752	0.542
61.741	59.250	1.2863	5.027	1.4842	4.494	0.532
					Gem.	0.551

Uit (35) zou met $\sqrt{T} = \sqrt{293{,}5} = 17{,}13$ volgen $\gamma = 0{,}825$, betrekking hebbende op een stof die bij 293,5 haar kritische temperatuur zou hebben. Dan zou (zie boven) $\beta_{k'} = \beta_0 \times 2\gamma = 0{,}471$ zijn, terwijl $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}708 = 0{,}488$ zou zijn. [Zie *a.* en *b.* van § 16; 1,708 bij $\gamma = 0{,}825$ is de middelwaarde van 1,8901 bij $\gamma = 0{,}9$ en 1,5266 bij $\gamma = 0{,}75$].

De bovengevonden waarden van β (die praktisch wel met β_g zullen overeenstemmen) zijn alle hooger dan de uit onze formule berekende waarde van β_g.

b. De isotherm van $-57°{,}72$; d. w. z. $T = 215{,}37$, $m = 1{,}430$, en dus $3{,}424\, m = 4{,}895$. Uit $n - \beta = 4{,}895 : (\varepsilon + 5 : n^2)$ berekent men de volgende tabel.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon+5:n^2$	$n-\beta$	β
17.872	23.509	0.3723	12.669	0.4035	12.131	0.538
35.127	48.116	0.7318	6.190	0.8623	5.677	0.513
46.209	64.948	0.9627	4.586	1.2005	4.078	0.508
62.079	90.695	1.2933	3.284	1.7569	2.786	0.498
					Gem.	0.514

Evenals boven kunnen wij weder de grenzen van β vaststellen, behoorende bij een temperatuur van 215 absoluut. Met $\sqrt{T} = 14{,}68$ correspondeert $\gamma = 0{,}779$; dus $\beta_{k'} = 0{,}445$, $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}597 = 0{,}456$. Wederom is β, uit de toestandsvergelijking berekend, hooger dan de uit onze formule berekende waarde.

c. Isotherm van $-102°{,}51 = 170{,}58$ absoluut. Dan is $m : 1{,}132$, derhalve $3{,}424\, m = 3{,}8770$.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon+5:n^2$	$n-\beta$	β
14.864	25.571	0.3097	11.648	0.3466	11.188	0.460
32.394	62.240	0.6749	4.785	0.8932	4.340	0.445
40.976	84.002	0.8537	3.546	1.2513	3.099	0.447
51.398	115.88	1.0708	2.570	1.8276	2.121	0.449
62.239	158.01	1.2967	1.885	2.6938	1.434	0.451
					Gem.	0.450

Met $T = 170{,}6$ correspondeert $\gamma = 0{,}748$, $\beta_{k'} = 0{,}427$, $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}522 = 0{,}435$. Nog altijd zijn de β-waarden uit de toestandsvergelijking iets te hoog.

d. De isotherm van $-116°{,}62 = 156{,}47$ absoluut. Dit geeft $m = 1{,}039$, dus $3{,}424\, m = 3{,}556$.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon+5:n^2$	$n-\beta$	β
13.863	26.480	0.2888	11.248	0.3287	10.824	0.424
37.250	90.563	0.7760	3.289	1.2429	2.867	0.422
50.259	159.71	1.0471	1.865	2.4992	1.427	0.438
54.922	210.02	1.1442	1.418	3.6551	0.976	0.442
60.669	331.29	1.2639	0.8990	7.5120	0.475	0.424
					Gem.	0.430

Met $T = 156{,}5$ correspondeert $\gamma = 0{,}738$, gevende $\beta_{k'} = 0{,}422$, $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}500 = 0{,}429$. Daar, evenals in bovenstaande tabellen, $n > 1$ is (de laatste waarde is iets kleiner), zoo kan men voor β steeds nog geen merkbare vermindering der limietwaarde β_g verwachten. Thans stemt evenwel — nu wij de kritische temperatuur van Argon naderen — de in de tabel gevonden middelwaarde 0,43 (berekend uit de toestandsvergelijking) overeen met de theoretische waarde van β_g welke uit onze formule kan worden berekend.

e. De isotherm van $-121°{,}21 = 151{,}88$ abs., dus even boven de kritische temperatuur. Voor m volgt $m = 1{,}008$, alzoo wordt $3{,}424\ m = 3{,}452$.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon + 5 : n^2$	$n - \beta$	β
13.754	27.326	0.2865	10.899	0.3290	10.497	0.402
30.122	71.459	0.6275	4.168	0.9183	3.765	0.403
37.465	100.33	0.7805	2.969	1.3536	2.556	0.413
45.282	148.95	0.9434	2.000	2.2064	1.569	0.431
49.865	234.13	1.0389	1.272	4.1596	0.833	0.439
50.885	333.75	1.0601	0.8924	7.4013	0.468	0.424
					Gem.	0.419

Met $T = 151{,}88$ komt overeen $\gamma = 0{,}734$, $\beta_{k'} = 0{,}419$, $\beta_g = \beta_0 \times \times 1{,}491 = 0{,}426$ De gevonden middelwaarde stemt, hoewel iets te klein, hiermede vrijwel overeen.

Fontanivent sur Clarens, Maart 1914.

(*Slot volgt*).

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt namens den Heer W. J. DE HAAS eene mededeeling aan uit het BOSSCHA-Laboratorium: „*De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ.)

Inleiding. De literatuur over den invloed der dwarsmagnetisatie op de electrische geleidbaarheid van verschillende metalen en metalloiden is vrij uitgebreid. We kunnen al dadelijk eene splitsing in verschillende groepen aangeven, nml. in :

1°. ferromagnetische, 2°. paramagnetische en 3°. diamagnetische

stoffen. Deze groepeering treedt zooals bekend is, ook bij vele andere verschijnselen voor den dag.

Evenwel, terwijl wat het hier te behandelen effekt betreft, zoowel de sub 1 als de sub 3 genoemde stoffen duidelijk meetbare verschijnselen vertoonen, zijn de onder 2 genoemde minder onderzocht en leveren tot dusverre slechts uiterst kleine effekten,[1]) waarvan de aard nog moeielijk met zekerheid is aan te geven. De ferromagnetische en diamagnetische lichamen hebben in tegenstelling met het HALL-effekt gemeen, dat de optredende verandering steeds onafhankelijk is van de richting van het veld. Overigens is bij de ferromagnetische stoffen toe- en afneming van den weerstand geconstateerd, terwijl bovendien het teeken afhankelijk van de temperatuur bleek,[2]) althans bij Zweedsch ijzer. Verreweg de meeste metingen zijn voorts — en dit geldt voor alle lichamen — aan konglomeraten verricht.

In tegenstelling met de ferromagnetische stoffen toonen de diamagnetische tot dusverre geen overgang van weerstandstoeneming in eene afneming met verandering van de temperatuur en is het effekt tot dusverre steeds eene aangroeiing van den weerstand geweest. De krommen, welke de afhankelijkheid van den weerstand van de veldsterkte weergeven, hebben alle hetzelfde karakter, terwijl het effekt soms zeer groot is; zoo bedroeg voor bismuth in een veld van 37 kilogauss bij $-190°$ $R'/R = 230$[3]), bij waterstoftemperaturen in een veld van 17 kgs $R'/R = 380$[4]), voor grafiet bij de temperatuur van vloeibare lucht en bij 40 kgs $R'/R = 130$[5]). Tot dusverre zijn onderzocht de diamagnetische elementen bismuth,[6]) antimonium,[7]) koolstof,[8]) tellurium,[9]) goud,[10]) zilver,[11]) koper,[12]) zink,[13]) lood,[14]) cadmium,[15]) kwikzilver[16]).

Voor bismuth, waarover eene uitgebreide literatuur bestaat, kan wat de voor 1909 gepubliceerde verhandelingen betreft, naar F. C.

---

[1]) L. GRUNMACH en F. WEIDERT, Ann. d. Phys. **22**, p. 141, 1907.

[2]) H. KAMERLINGH ONNES en B. BECKMAN, Comm. Leiden **12** N°. 132*a*, 1912.

[3]) H. DU BOIS und A. P. WILLS, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, p. 169, 1899.

[4]) H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden, **12** N°. 129, 1912.

[5]) D. E. ROBERTS, Ann. d. Phys. **40**, p. 453, 1913

[6]) F. C. BLAKE, Ann. d. Phys. **28**, p. 449, 1909.

[6]) [10]) [12]) [16]) H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN, Comm. Phys. Labor. Leiden **12** N°. 129, 130, 1912.

[7]) A. v. ETTINGSHAUSEN, Wien. Akad. Ber. **59**, p. 714, 1887.
PH. LENARD, Wied. Ann. **39**, p. 637, 1890

[10]) [11]) [12]) [13]) [14]) [15]) L. GRUNMACH en F. WEIDERT, loc. cit.

[15]) [13]) [8]) [16]) [12]) [10]) [11]) J. PATTERSON Phil. Mag. (6) **3**, p. 643, 1902.

[9]) [15]) [13]) [10]) C. W. HEAPS, Phil. Mag. (6), **24**, p. 813, 1912, VI **22**, p. 900. 1911.

[8]) [13]) [15]) S. C. LAWS, Phil. Mag. (6) **19**, p. 694, 1910.

Blake [1]) worden verwezen. Na dezen tijd zijn van belang de onderzoekingen van Kamerlingh Onnes en Beckman [2]) die het verschijnsel tot – 258° bestudeerden.

Koolstof werd onderzocht door Roberts, bij wien de literatuur te vinden is. Alleen zij nog opgemerkt dat onderzoekingen over gekristalliseerde praeparaten voor bismuth in 't Leidsche laboratorium en door Lownds en voor grafiet door Roberts verricht zijn. Dit is van belang, daar de orientatie van de hoofdas van groot gewicht blijkt te zijn voor het effekt. Onderzoekingen aan kristallen zijn helaas te weinig uitgevoerd; toch is vooral van deze zijde meer licht te wachten in de anders noodeloos gecompliceerde verschijnselen. Eene methode groote metaalkristallen te kweeken zou zeer zeker veel waarde bezitten. Tot dusverre gelukte het alleen voor bismuth kunstmatig eenigszins groote kristallen te vervaardigen.

§ 1. *Onderzoek van Antimoon.*

We zullen de volgende notaties bezigen:

R', Weerstand van het antimoonpraeparaat in het veld,

$R'//$, Weerstand in het veld terwijl de kristallografische as evenwijdig aan de veldrichting loopt,

$R'\perp$, Weerstand in het veld bij onderling loodrechten stand van kristalas en veldrichting,

R, Weerstand zonder veld, terwijl een index onderaan de temperatuur waarbij de weerstand gemeten is, zal aangeven,

$\mathfrak{H}$ Veld; $|\mathfrak{H}|$ de absolute waarde van het veld.

φ, Hoek tusschen de as en het veld.

Uit verschillende antimoonkristalkonglomeraten van Merck werden de beste stukken uitgezocht; het materiaal was vermoedelijk zeer zuiver en bevatte volgens analyse minder dan een millioenste ijzer; de stukken werden naar de basische vlakken, die tevens vlakken van volkomen splijtbaarheid zijn, in dunne plaatjes gespleten. Deze plaatjes werden vervolgens in schellak ingelegd en voorzichtig in den vorm van staafjes geslepen. Aan een der staafjes (lang 4 m.m., breed 0.5 m.m., dik 0.15 m.m.) werden aan ieder einde twee koperdraden gesoldeerd, vervolgens werden deze draden die met schellak goed geïsoleerd waren, alle naar dezelfde zijde omgebogen en wel in de richting van de grootste lengteafmeting van het praeparaat. Het geheel, toeleidingsdraden en praeparaat, werd vervolgens geschoven in een glazen omhulsel, een cylindrisch buisje van 0.8 m.m. middellijn.

Dit buisje werd geschoven in het uiteinde van een messingcapillair,

[1]) F. C. Blake, Ann. d. Phys. 28, p. 449, 1909.

[2]) l. c.

die tevens de toeleidingsdraden opnam. Aan de messingcapillair en er loodrecht op gesoldeerd bevond zich een wijzer die, wanneer het geheel in een daartoe bestemd statief draaibaar bevestigd was, over een vast opgestelden gradenboog streek, en zoodoende de oriëntatie van de kristallographische as in het magnetische veld aangaf. De weerstanden werden gemeten met een THOMSON-brug. Daar deze methode onderstelt dat de weerstand der toeleidingsdraden van de brug tot aan den te meten weerstand klein is ten opzichte van den vasten weerstand in de brugtakken (110 Ω in elken tak), werden de bovenvermelde aangesoldeerde toevoerdraadjes, welke, daar zij ten getale van 4 in de glazen en messingcapillair besloten zaten, uit den aard der zaak dun moesten zijn, zoo kort mogelijk gehouden (3 cm.). Na hun uittreden uit de messingcapillair waren zij aan zeer dikke draden gesoldeerd, die naar de brug leidden.

De in de brug gebruikte galvanometer was een pantsergalvanometer van DU BOIS en RUBENS. De meest gebruikte magneet was een klein model halfring-magneet volgens het nieuwste type met waterspoeling. Voor enkele bepalingen werd een groot model magneet gebruikt. Dit nieuwe type veroorlooft langdurige meetreeksen zonder dat men eene fout in de temperatuur van het interferricum te duchten heeft.

Voor de meting der weerstanden bij vloeibare lucht-temperatuur heeft voorts de nieuw geconstrueerde vacuum-cryoarmatuur volgens het immersiebeginsel[1]) uitstekende diensten bewezen. Inderdaad is hier de combinatie der sterke velden tot ongeveer 45 kilogauss met lage temperaturen met groot gemak te bereiken; tevens bleek het veld door de cylinderspleten in het ijzer, waarin het DEWAR-vat paste slechts weinig verzwakt te worden. Ten deele is het sterke veld toe te schrijven aan het gebruik van ferro-cobalt voor de poolspitsen.

Het magnetische veld werd op de gebruikelijke wijze ballistisch gemeten; bijzonderheden vallen daaromtrent niet op te merken. Ter schatting van den invloed der lage temperaturen op de veldwaarden tusschen ferro-cobaltspitsen werd het DEWAR-vat met vloeibare lucht snel weggenomen en onmiddellijk daarop het veld gemeten. Dit moet zeer snel verricht worden daar eensdeels de poolspitsen warmte opnemen, anderdeels het proefklosje afkoelt en dientengevolge het oppervlak, dat als grondslag van de veldmeting dient, kleiner wordt. Dit laatste dient vooral vermeden te worden, daar de warmteinkrimping van het materiaal (een hard soort kolophoniumkit) niet bekend is. Het proefklosje was tevoren geijkt op het nauwkeurig geslepen glazen standaardklosje[2]). Bovengenoemde invloed bleek te verwaarloozen.

[1]) H. DU BOIS, Ann. der Physik. **42** p. 968, 1913.

[2]) Vgl. W. J. DE HAAS en P. DRAPIER, Ann. der Physik. **42**, p. 673, 1913.

De door den magneet gezonden stroomen werden op een praecisie-instrument van SIEMENS en HALSKE afgelezen. De weerstandsmetingen geschiedden vlug achter elkaar; dit was gewenscht om een invloed van stroomschommelingen in den magneetvoedingsstroom te elimineeren. De stroom werd ontleend aan het centrale Berlijnsche net. De grootste foutenbron bij metingen als de hier besprokene is de temperatuur-onzekerheid. Onmiddellijk daarop volgt de bepaling van het magnetische veld. Eene ongunstige bijomstandigheid is, dat het te meten effect ongeveer quadratisch is en derhalve een fout in de veldsterkte een dubbel gewicht krijgt. Meent men derhalve overigens eene nauwkeurigheid van $^1/_3$ % bereikt te hebben, zoo involveert dit eene bekendheid van het magnetische veld op $^1/_{600}$ en dit is eene nauwkeurigheid die lang niet zoo gemakkelijk bereikt wordt en is als wel veelal wordt aangenomen.

Het doel van het onderzoek was niet nauwkeurige bepalingen te doen, doch na te gaan of ook in dit geval de oriëntatie der kristalassen een groote rol speelde. Voor grafiet is dit reeds aangetoond door D. E. ROBERTS (loc. cit.), voor bismuth door VAN EVERDINGEN [1]) en LOWNDS [2]).

§ 2. *Veldvrije temperatuurkromme.* Allereerst werd nagegaan de verandering van den weerstand van antimoon met de temperatuur en wel in het basisch vlak. De specifieke weerstand werd niet bepaald, daar de ongedefinieerdheid der soldeerplaatsen op een dergelijk klein stukje een te nadeeligen invloed heeft op de nauwkeurigheid der bepalingen.

De verschillende temperaturen werden bereikt volgens het beginsel waarop de cryostaat van HENNING [3]) is geconstrueerd. In een vacuumvat met petroleumaether gevuld stak een van onderen gesloten glazen buis. In deze buis werd met behulp van een vacuumhevel vloeibare lucht gestort. Het overstorten der vloeibare lucht geschiedde evenwel niet automatisch doch werd uit de hand geregeld. De temperatuur werd op een pentaanthermometer afgelezen.

Het gelukte na eenige oefening onder flink roeren de temperatuur genoegzaam konstant te houden. Beneden — 140° werd de petroleumaether te dik vloeibaar en een behoorlijk roeren lastig. De laagste punten werden dan ook in de vloeibare lucht zelve gemeten. Bij

---

[1]) E. VAN EVERDINGEN, Comm. Leiden N°. 26. 37. 40. 41. 42. 48. 53. 58. 61. 63. 72. Suppl. 2.

[2]) L. LOWNDS, Ann. der Phys. **6** p. 146, 1901; **9** p. 677, 1902.

[3]) F. HENNING, Zeitschr. f. Instrk. **33** p. 33, p. 1913.

190° vertoont de kromme $R/R_0 =$ functie (θ) (Fig. 1) nog geen buigpunt. Waarschijnlijk is dit aan de zuiverheid van het antimoon van Merck toe te schrijven; verschillende soorten bismuth vertoonen het buigpunt eerder en sterker naarmate hunne zuiverheid minder groot is[1]). De waargenomen waarden zijn aan een formule $R = R_0(1 + \alpha\theta + \beta\theta^2)$ door middel van kleinste kwadraten aangesloten.

Eene dergelijke formule voldoet in dit temperatuurgebied. De formules van Nernst, Kamerlingh Onnes en Wien werden niet getoetst, ten deele daar zij voor het lagere temperatuurgebied bedoeld zijn, ten deele daar voorzooverre zij aan de quantentheorie aansluiten, geen genoegzame gegevens bekend zijn, althans niet voor kristallijn antimoon.

In Fig. 1 is de kromme uitgezet welke R/R_0 geeft; behalve een punt bij $-32{,}9°$ sluit zij goed aan.

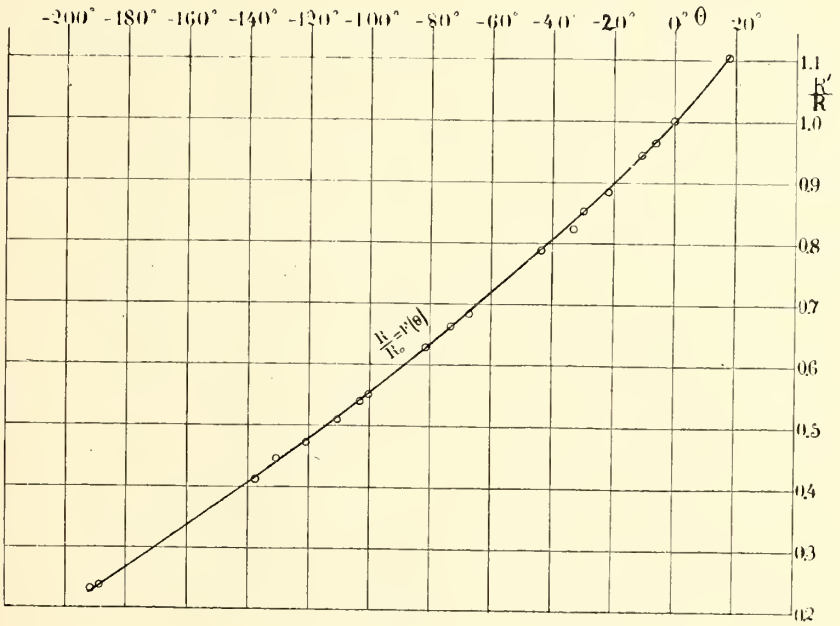


Fig. 1.

De waarden zijn opgenomen in Tabel I. De bovenvermelde formule met twee constanten sluit op ongeveer 1% aan; in 't middengedeelte wat beter, evenwel is er van afgezien een formule met meerdere constanten ter betere aansluiting te geven, daar met het oog op de soldeerplaatsen een nauwkeurigheid van 1% ruim voldoende geacht moet worden.

---

[1]) F. C. Blake, loc. cit. Tab. I.

TABEL 1.

θ C.	R/R_0 Waarneming	R/R_0 Berekening	$W-B$	%
18°	1.104	1.094	+ 0.01	+ 1%
0	1.000	1.000		
— 6.1	.962	.971	— .01	— 1
— 10.8	.942	.951	— .009	— 1
— 21.5	.883	.892[5]	— .009	— 1
— 29.9	.851	.850	+ .001	+ 1/8
— 32.9	.822	.839	— .017	— 2
— 43.5	.787	.788	— .001	— 1/8
— 67	.684	.683	+ .001	+ 1/7
— 73	.663	.657	+ .006	+ 1/7
— 81	.626	.623	+ .003	+ 1/2
— 98.9	.545	.551	— .006	— 1
— 102.6	.537	.535	+ .002	+ 1/2
— 110	.507	.506	+ .001	+ 1/5
— 120.2	.470	.468	+ .002	+ 1/2
— 120.9	.473	.465	+ .008	+ 2
— 130	.443	.432	+ .011	+ 2
— 137	.408	.406	+ .002	+ 1/2
— 188	.235	.240	— .005	— 2
— 191	.228	.230	— .002	— 1

De formule waaraan bovengenoemde getallen voldoen luidt:

$$R = R_0 (1 + 0{,}005111\ \theta + 0{,}000005654\ \theta^2). \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De lineaire temperatuur-coefficient is derhalve iets grooter in het basische vlak dan in andere richtingen.

De Recueil de Constantes Physiques geeft voor α 0,0039 [1]). Dit is in overeenstemming met waarnemingen van EUCKEN en GEHLHOFF [2])

[1]) Recueil de Const. Phys. p. 584, 1913.

[2]) A. EUCKEN und G. GEHLHOFF, Verh. d. D. Phys. Gesellsch. **14**, p. 169, 1912.

die bij een gegoten antimoonstaafje vonden voor het elektrisch geleidingsvermogen bij

0°	— 79°	— 190°
2,565.10⁴	3,568.10⁴	9,56.10⁴

en met oudere onderzoekingen van v. Bose en Mathiessen [1]) die voor de geleidbaarheid vinden

$$\lambda = 4{,}6172 - 0{,}018389\,\theta + 0{,}00004785\,\theta^2$$

tusschen 10° en 100°.

§ 3. *Oriëntatiekromme.* Deze werd bepaald bij 18° en ongeveer 23 kilogauss. Hiertoe werd de weerstand van het praeparaat gemeten bij onderling loodrechten stand van kristallographische as en veldrichting, bij evenwijdigen stand en ten slotte bij verschillende tusschengelegen standen. De meetstroom stond steeds loodrecht op de veldrichting. De pijl in fig. 2 is evenwijdig aan de veldrichting getrokken. Hierbij bleek (zie fig. 2) dat bij de twee onderling loodrechte standen en wel in de maximum- en minimumstanden de waarden van $(R'-R)/R$ betrekkelijk weinig divergeerden, veel minder dan dit bij grafiet en bismuth het geval is. Bij deze laatste geleiders

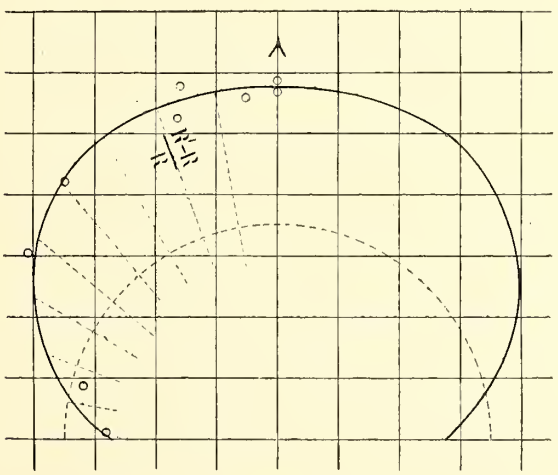


Fig. 2.

is het effekt bij een der onderling loodrechte hoofdstanden I, zooveel kleiner dan bij den anderen hoofdstand II, dat Roberts [2]) het niet onmogelijk achtte dat in werkelijkheid bij I in het geheel geen effect zou bestaan. Wat men waarneemt zou aan een min juiste

[1]) v. Bose und Mathiessen, Pogg. Ann. **115**, p. 353, 1862.

[2]) D. E. Roberts, loc. cit. p. 469.

oriëntatie in het veld kunnen worden toegeschreven; men kon een zwakke component van het bij den stand II behoorende effekt te zien krijgen. Bij het antimoon loopen de uitkomsten bij de standen I en II zoo weinig uiteen, dat deze opvatting uitgesloten schijnt. Zeer waarschijnlijk derhalve vertoonen metaalkristallen bij een bepaalde richting van den stroom, die loodrecht op de hoofdas staat, en ook loodrecht op het veld wordt gehouden, twee van elkaar onafhankelijke magnetische weerstandsveranderingen, wanneer in één geval de hoofdas met de veldrichting samenvalt, en in een ander loodrecht daarop staat. Andere gevallen, met tusschengelegen standen kunnen tot deze twee worden teruggebracht. Bovenstaande opmerking, dat n.ml. juist bismuth en grafiet, die kristallen welke de grootste weerstandsverandering in 't veld ondergaan, de grootste divergentie der weerstandskrommen vertoonen in de twee loodrechte standen met de as $\perp$ en // aan de veldrichting, sluit zich aan bij eene opmerking van C. W. Heaps [1]). Heaps die met konglomeraten werkte, merkt n.ml. op dat de metalen die de grootste weerstandsverandering toonen, evenzeer de meest divergeerende weerstandskrommen opleveren wanneer zij achtereenvolgens in een transversaal en longitudinaal veld gemeten worden. Ik hoop later op deze quaestie terug te komen. In Fig. 2 is de oriëntatiekromme uitgezet. De volgetrokken kromme werd uitgezet met behulp der formule:

$$\left.\begin{aligned}\frac{R'_{18}-R_{18}}{R_{18}} = [0{,}519-0{,}510\ sin\ 1{,}125\ (81-|\mathfrak{H}\ sin\ \varphi|)] \\ + [0{,}167-0{,}1696\ sin\ 2{,}665\ (30-|\mathfrak{H}\ cos\ \varphi|)]\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin φ voorstelt den hoek dien de veldrichting met de kristallografische hoofdas maakt.

Ik heb ter voorstelling der weerstandsverandering in het veld in de twee hoofdrichtingen, n.ml. met de kristallografische as loodrecht op en evenwijdig aan het veld verschillende types van formules getoetst en ben door beschouwingen die hier achterwege kunnen blijven geleid tot een type $R'/R = a - b\ sin\ c\ (d-|\mathfrak{H}|)$ (3). Dit is wegens het verband der constanten bij het veld $\mathfrak{H} = 0$ eene formule met drie constanten. Bovenstaande form. (2) is hiernit afgeleid door het veld in zijn komponenten onder de sinusfunktie te ontbinden. Neemt men in aanmerking dat $R'-R$ klein is ten opzichte van R en dat de oriëntatie zonder bijzondere zorg geschiedde, dan mag de overeenstemming der waargenomen punten $\odot$ ten opzichte der berekende kromme vrij goed genoemd worden. Ten slotte kunnen we wat de formules (2) en (3) en verdere analoge formules betreft, nog opmerken

[1]) C. W. Heaps, Phil. Mag, VI **24** p. 815. 1912.

dat deze empirische formules slechts over een deel der periode van kracht zullen zijn. Bij zeer hooge velden bv. 70 of 80 kilogauss zouden zich wellicht systematische afwijkingen manifesteeren. De velden zijn — dit zij nog opgemerkt — in kilogauss uitgedrukt.

§ 4. *Isotherme veldkrommen.* (Fig. 3.) Hier kunnen we opmerken dat bij 30 kilogauss het quasi-lineaire gedeelte der veldkrommen vrijwel bereikt is. Wat de vroegere onderzoekingen betreft zij vermeld LENARD [1]), die gepersten antimoondraad gebruikte, 0,2 mm. dik. Zijne waarnemingen strekten zich slechts tot 6.6 kilogauss uit, waarbij $R'/R = 1.012$ voor constanten stroom gevonden werd. Verder zijn v. ETTINGSHAUSEN [2]), LEBRET [3]) en BARLOW [4]) te vermelden.

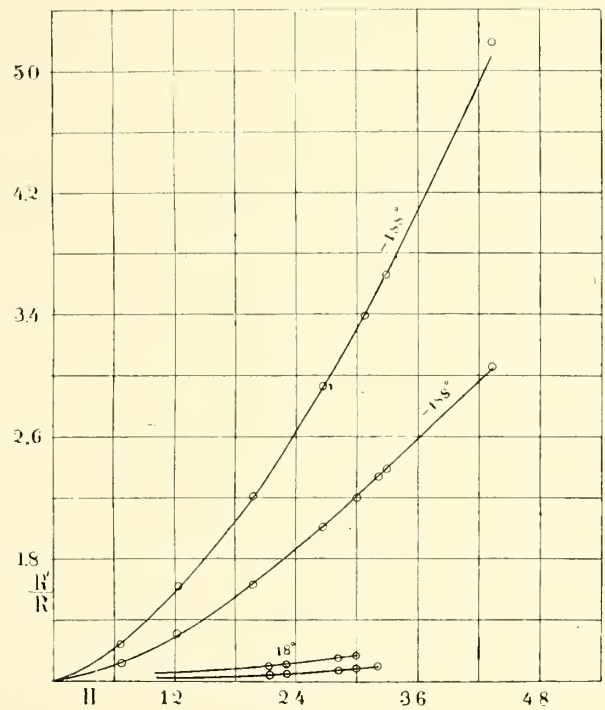


Fig. 3.

Fig. 3 stelt de veldkrommen bij 18° en —188° voor en wel in de twee hoofdstanden met de kristallographische as $\perp$ en // aan het veld. De krommen zijn berekend met behulp der formules, voor

Tab. 2. $$\frac{R'_{18^0}}{R_{18^0}} = 1.519 - 0.510 \; sin\, 1.125\,(81 - |\mathfrak{H}_{//}|)$$

[1]) PH. LENARD, Wied. Ann. **39**, p. 637, 1890.
[2]) A. v. ETTINGSHAUSEN, Wien. Akad. Ber. **59**, p. 714, 1887.
[3]) A. LEBRET, Diss. Leiden, 1895.
[4]) G. BARLOW, Ann. d. Phys., **12**, p. 916, 1903.

Tab. 3. $= 1.167 - 0.1696 \sin 2.665 (30 - |\mathfrak{H}_\perp|)$

„ 4. $\frac{R'_{-188^0}}{R_{-188^0}} = 2.742 - 1.80 \sin 2.022 (38.55 - |\mathfrak{H}_{//}|)$

„ 5. $= 10.08 - 0.965 \sin 1.069 (74.90 - |\mathfrak{H}_\perp|)$.

De waarnemingen zijn weer door ⊙ aangeduid. In Tabel 2, 3, 4 en 5 zijn de verschillende getalwaarden opgenomen, die hierop betrekking hebben.

TABEL 2.

Antim. weerstand als functie van ϑ en $\mathfrak{H}$.
as // veld.

$\mathfrak{H}$ Kilogauss	$\vartheta = 18°$	
	$\frac{R'}{R}(W)$	$\frac{R'}{R}(B)$
21.4	1.039	1.038
23.2	1.047	1.048
28.3	1.071[4]	1.072[5]
29.98	1.079	1.082
32.0	1.091	1.092

TABEL 3.

Antim. weerstand als functie van ϑ en $\mathfrak{H}$.
as $\perp$ veld.

$\mathfrak{H}$ Kilogauss	$\vartheta = 18°$	
	$\frac{R'}{R}(W)$	$\frac{R'}{R}(B)$
21.4	1.101	1.101[5]
23.2	1.114	1.114
28.3	1.154	1.155
29.98	1.167	1.167

TABEL 4.

Antim. weerstand als functie van ϑ en $\mathfrak{H}$.
as // veld.

$\mathfrak{H}$ Kilogauss	$\vartheta = -188°$	
	$\frac{R'}{R}(W)$	$\frac{R'}{R}(B)$
6.7	1.121	1.117
12.2	1.310	1.297
19.8	1.630	1.633
26.7	2.013	2.010
30.1	2.200	2.212
32.2	2.340	2.343
33.0	2.392	2.392
43.3	3.060	3.045

TABEL 5.

Antim. weerstand als functie van ϑ en $\mathfrak{H}$.
as $\perp$ veld.

$\mathfrak{H}$ Kilogauss	$\vartheta = -188°$	
	$\frac{R'}{R}(W)$	$\frac{R'}{R}(B)$
6.6	1.239	1.238
12.4	1.620	1.607
19.8	2.210	2.192
26.7	2.937	2.920
30.9	3.396	3.401
33.0	3.664	3.665
43.3	5.195	5.105

Om de boven aangegeven formule (3) nader te verificeren heb ik deze aangesloten aan de waarnemingen van KAMERLINGH ONNES en BECKMAN, schoon deze slechts zwakke velden gebruikten.

De tabellen 6, 7, 8, 9 zijn ontleend aan Comm. N°. 129 en 130 Phys. Lab. Leiden. In de kolommen $\frac{R'}{R_0(W)}$ zijn opgenomen de waargenomen waarden, terwijl in de kolommen $\frac{R'}{R_0(B)}$ de volgens de voor iedere tabel aangegeven formule berekende waarde opgenomen staat.

$$T = 15°. \quad \frac{R'}{R_0} = 68.4 - 68.76 \; sin \; 5.45 \; (15.05 - |\mathfrak{H}|)$$

$$T = 20.3°. \quad \frac{R'}{R_0} = 75.74 - 76.1 \; sin \; 5.09 \; (16.3 - |\mathfrak{H}|)$$

TABEL 6.

Weerstand van Bi_{dI} als functie van temperatuur en veldsterkte.

$\mathfrak{H}$ Gauss	$T = 15°$ K.			$T = 20.3°$ K.		
	R'	$\frac{R'}{R_0(W)}$	$\frac{R'}{R_0(B)}$	R'	$\frac{R'}{R_0(W)}$	$\frac{R'}{R_0(B)}$
0	0.526	0.216	0.25	0.588	0.242	0.24
2760				11.5	4.73	4.74
3850	19.9	8.185	8.32			
5540	34.9	14.35	14.38	32.8	13.50	13.69
7370	55.9	23.00	22.48	54.7	22.50	21.44
9200	80.8	33.25	32.14	76.7	31.55	30.86
11850	116.4	47.90	47.82	113.2	46.55	46.47
13600	143.1	58.85	58.95	141.5	58.20	57.69
15670	175.6	72.25	72.45	172.	70.75	71.48
17080	199.3	82.00	81.18	196.5	80.85	81.00

$$T = 72°. \quad \frac{R'}{R_0} = 134.057 - 133.9 \; sin \; 2.166 \; (40 - |\mathfrak{H}|)$$

$$T = 90°. \quad \frac{R'}{R_0} = 102.34 - 102.15 \; sin \; 2.04 \; (42.15 - |\mathfrak{H}|)$$

TABEL 7.

Weerstand van Bi_{dI} als functie van temperatuur en veldsterkte.

$\mathfrak{H}$ Gauss	$T = 72°$ K.			$T = 90°$ K.		
	R'	$\frac{R'}{R_0(W)}$	$\frac{R'}{R_0(B)}$	R'	$\frac{R'}{R_0(W)}$	$\frac{R'}{R_0(B)}$
0	0.989	0.407	0.407	1.075	0.442	0.490
2760	4.68	1.926	1.919	3.92	1.613	1.54
5540	12.28	5.052	4.957	9.24	3.80	3.86
7370	19.10	7.86	7.66	14.20	5.84	5.82
9200	26.6	10.94	11.01	19.74	8.12	8.14
11850	41.2	16.95	16.92	29.82	12.27	12.34
13600	52.4	21.6	21.5	38.60	15.88	15.52
15670	67.2	27.65	27.57	48.05	19.77	19.68
17080	77.8	32.0	32.03	55.80	22.96	22.79

$T = 170°$. $\quad \frac{R'}{R_0} = 10.47 - 10.08 \sin 2.46 (31.36 - |\mathfrak{H}|)$

$T = 290°$. $\quad \frac{R'}{R_0} = 1.657 - 0.749 \sin 4.5 (12 - |\mathfrak{H}|)$

TABEL 8.

Weerstand van Bi_{dI} als functie van temperatuur en veldsterkte.

$\mathfrak{H}$ Gauss	$T = 170°$ K.			$T = 290°$ K.		
	R'	$\frac{R'}{R_0(W)}$	$\frac{R'}{R_0(B)}$	R'	$\frac{R'}{R_0(W)}$	$\frac{R'}{R_0(B)}$
0	1.570	0.646	0.630	2.570	1.057	1.051
2760	2.366	0.973	0.98	2.770	1.140	1.162
5540	3.657	1.504	1.47	3.110	1.280	1.294
7370	4.612	1.897	1.83	3.473	1.388	1.392
9200	5.613	2.310	2.25	3.635	1.495	1.494
11850	7.299	3.003	3.00	4.002	1.646	1.654
13600	8.506	3.500	3.51	4.248	1.746	1.750
15670	10.204	4.199	4.19	4.540	1.868	1.869
17080	11.412	4.695	4.69			

§ 5. *Algemeene opmerkingen en conclusies.* We kunnen naar aanleiding van het voorhanden waarnemingsmateriaal eenige opmerkingen maken betreffende de electronentheorie der metalen.

Uit het teeken van het HALLeffect blijkt dat de invloed van het magnetische veld op de zoogenaamde „vrije" electronen een gecompliceerd verschijnsel is. We kunnen uit de magnetische weerstandsverandering een blik krijgen in het mechanisme dat den electrischen stroom voortleidt. Immers bleek dat de weerstandsverandering in een kristalpraeparaat geheel afhing van den onderlingen stand van kristalas en veldrichting [1]; de onderlinge stand van stroomrichting en veldrichting is althans bij eerste benadering onverschillig. Hieruit blijkt dat voor zooverre de electronen „vrij" mochten zijn bij overgang van molecuul tot molecuul, de werking van het veld op deze „vrije" weglengten en de weerstandsverandering, die er het gevolg van is, niet in aanmerking komt. Theorieën als bv. die van J. J. THOMSON, welke het verschijnsel trachten te berekenen uit een directe inwerking van het veld op „vrije" electronen kunnen derhalve nimmer het gewenschte resultaat opleveren.

Het veld moet derhalve de weerstandsverandering teweegbrengen door bemiddeling van de moleculen, en het ligt voor de hand aan te nemen dat ook voor diamagnetische stoffen het veld een moleculairoriënteerende werking heeft. Men kan zich voorstellen dat anisotrope moleculen in 't algemeen een grooter moment hebben dan isotrope; derhalve zal, wanneer het magnetisch moment reeds aanwezig is vóór het opwekken van het veld, het veld een sterker richtende werking op anisotrope molekulen hebben; evenzoo wanneer we onderstellen — zooals vrij algemeen gedaan wordt — dat het diamagnetisme een geïnduceerd verschijnsel is, kunnen wij aannemen dat een grooter moment ontstaat in een anisotroop dan in een isotroop molekuul. We kunnen derhalve de conclusie trekken dat het kristalstelsel van invloed op het verschijnsel moet zijn.

Inderdaad blijkt dit het geval te zijn. Alle stoffen welke groote of tamelijk groote weerstandsverandering vertoonen, behooren tot het hexagonale stelsel, terwijl die stoffen bij welke het effect in veel kleinere mate bestaat, tot het regulaire kristalstelsel behooren.

Naar aanleiding van de magnetische dubbele breking hebben ook COTTON en MOUTON geconcludeerd dat het veld ook voor diamagnetische stoffen een oriënteerende werking uitoefent. [2]

Merken we ten slotte nog op, dat die stoffen welke een groote

[1]) D. E. ROBERTS, loc. cit. p. 468. Tab. II.

[2]) A. COTTON en H. MOUTON, Journal de Physique (5) 1 p. 40, 1911. P. LANGEVIN, le Radium 7 p. 249, 1910.

susceptibiliteit bezitten en daarbij anisotroop zijn, den oriënteerenden invloed van het magnetische veld het sterkste zullen ondergaan, zoo moet, daar wij boven opgemerkt hebben dat de weerstandsverandering een gevolg is van die oriënteerende werking, een verband bestaan tusschen susceptibiliteit en weerstandsverandering. Inderdaad is een analoge gang onmiskenbaar. Hieronder volgen de stoffen gerangschikt naar grootte van weerstandsverandering en susceptibiliteit. Uit de zooeven vermelde betrekking gelukte het dan ook een groot effect bij grafiet te voorspellen.

Wanneer we de diamagnetische metalen voor zooverre $(R'-R)/R$ betreft in een reeks rangschikken, volgen bovenaan:

Bismuth.

Grafiet.

Antimoon.

Daarna volgens:

Grunmach	Patterson	Heaps
Cadmium	Cadmium	Tellurium
Zink	Zink	Cadmium
Zilver		Zink
Goud	Gond	Goud
Koper	Koper	
Lood		

De definitieve reeks wordt: Bismuth Grafiet Antimoon Tellurium Cadmium Zink Zilver Goud Koper.

Nu zijn hexagonaal:	en regulair:
Bismuth	Zilver
Grafiet	Goud
Antimoon	Koper
Tellurium	Lood
Cadmium	
Zink	

De reeks der diamagnetische susceptibiliteiten is volgens Morris Owen [1]:

	χ	
Bismuth	— 1.40×10^{-6}	Hexagonaal
Grafiet [2]	— 5	
Antimoon	— 0.815	
Tellurium	— 0.303	
Cadmium	— 0.185	
Zink	— 0.151	

[1]) M. Owen. Ann. d. Phys. **37**, p. 657, 1912.

[2]) Wat de plaats van het grafiet betreft, moet men in aanmerking nemen dat verschillende grafietsoorten vrij veel in eigenschappen verschillen. Voorts is geen rekening gehouden met den invloed van de temperatuur op de rangschikking. Alle reeksen gelden voor kamertemperatuur. Het komt mij waarschijnlijk voor dat eene rangschikking bij „overeenstemmende" temperaturen en „overeenstemmende" toestanden ook het lood van plaats zou doen wisselen.

Zilver	— 0.201	Regulair
Goud	— 0.152	
Lood	— 0.120	
Koper	— 0.085	

Men ziet hieruit duidelijk eene splitsing in krystallografische hoofdgroepen en een merkwaardige regelmaat in iedere hoofdgroep.

CONCLUSIES.

1°. De weerstandsverandering van diamagnetische stoffen in 't magnetische veld laat zich over het geheele temperatuurgebied voorstellen door een formule van den vorm $R'/R = a - b \sin c\,(d + \psi)$.

2°. Het veld oefent een oriënteerende werking uit op de diamagnetische metaalmolekulen.

3°. Er bestaat verband tusschen kristalstelsel, weerstandsverandering en diamagnetische susceptibiliteit.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan: „*Over de kritische dichtheid bij associeerende stoffen.*"

Bij niet associeerende stoffen is de kritische dichtheid bepaald door de betrekking:

$$D_k = 0{,}001293 \frac{M}{28{,}84} \frac{p_k}{RT_k} s.$$

Men verstaat door dichtheid dan het aantal gram, dat 1 cM³. weegt, door M het moleculairgewicht, en door s den factor, ingevoerd door SYDNEY YOUNG, en welke aangeeft hoeveel malen het kritisch volume kleiner is, dan het geval zou zijn, wanneer de stof de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC zou hebben gevolgd. Zoodat s beantwoordt aan de betrekking:

$$s \frac{p_k v_k}{RT_k} = \frac{p_0 v_0}{RT_0}$$

of daar $p_0 = 1$ en $RT_0 = 1$ is, aan:

$$s \frac{p_k v_k}{RT_k} = v_0.$$

Denken wij juist een hoeveelheid stof gelijk aan M voorhanden, dan is $v_0 = \frac{28{,}84}{0{,}001293} = 22305$, en de gegeven vergelijking voor D_k wordt, zooals behoort:

$$D_k = \frac{M}{v_k}.$$

De bepaling van v_k is dus voldoende ter bepaling van D_k en ook, als men T_k en p_k noteert, ter bepaling van de grootheid s. Het is voornamelijk aan SYDNEY YOUNG te danken, dat men voor een groot aantal stoffen de waarde van D_k en de daarbij behoorende waarde van s kent. Laten de waarnemingen niet de rechtstreeksche bepaling van v_k toe, dan kan men zich ter berekening van s, maar niet met dezelfde zekerheid, van andere methoden bedienen om D_k te bepalen en met behulp van deze waarde en de kennis van M, p_k en T_k volgens de hierboven gegeven formule de grootheid s bepalen. Nu is het merkwaardig in hoe hooge mate deze grootheid bij alle niet associeerende stoffen evengroot gevonden wordt, en slechts weinig van 3,77 blijkt te verschillen. Of zij bij alle normale stoffen inderdaad deze waarde heeft, of er speciaal voor stoffen met kleine molekulen niet een kleinere waarde bestaan zal, wil ik echter op dit oogenblik niet op nieuw bediscussieeren, maar wel wil ik er op wijzen, dat de merkbaar grootere waarden van s, die bij associeerende stoffen door SYDNEY YOUNG worden opgegeven, zich volkomen met deze waarde van $s = 3{,}77$ laten verklaren.

Door SYDNEY YOUNG wordt (Proceedings physical Society of London July 1894) voor Azijnzuur opgegeven $s = 5$, voor Methylalcohol $s = 4{,}52$, voor Ethylalcohol $s = 4{,}02$ enz.

Nu moet voor associeerende stoffen in de formule voor D_k, die wij hierboven hebben gegeven, een wijziging worden aangebracht, en wel in de waarde van M. Laat er $1 - x_k$ enkel-molekulen aanwezig zijn en x_k dubbel-molekulen, dan is het in den kritischen toestand aanwezige molekulairgewicht $= M_1 (1 - x_k) + M_2 x_k$ en daar $M_2 = 2M_1$ is, is het molekulairgewicht $= M_1 (1 + x_k)$. En bijgevolg verkrijgt men:

$$D_k = \frac{0{,}001293}{28{,}84} M_1 (1 + x_k) \frac{p_k}{RT_k} s$$

wat, als men weder stelt:

$$\frac{p_k v_k}{RT_k} s = v_0$$

overeenstemt met:

$$D_k = \frac{M}{v_k} = \frac{M_1 (1 + x_k)}{v_k}.$$

De verhouding, waarin de kritische dichtheid staat tot die, welke met het volgen van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC zou aanwezig zijn, is dus om twee redenen grooter. Vooreerst om het

bestaan van de grootheid x_k en ten tweede om het bestaan van $s > 1$. En de waarde van SYDNEY YOUNG voor Azijnzuur, nl. 5 is het product $s(1+x_k)$. En voor s weder aannemende 3.77, bepaalt men $1+x_k = \frac{5}{3.77}$ of $1+x_k = 1{,}324$. Maar men is van deze waarde van x_k alleen zeker, als men ook in dit geval $s = 3{,}77$ mag aannemen. En nu is dit wel à priori waarschijnlijk, daar de waarde van s, afwijkende van $\frac{8}{3}$, de waarde welke men verkrijgt als men b invariabel stelt, alleen afhangt van de wijze, waarop b afneemt, maar het scheen mij toch wenschelijk dit nader te onderzoeken. Daartoe heb ik de toestandsvergelijking voor een associeerende stof nauwkeuriger nagegaan. Zij heeft de gedaante:

$$p = \frac{RT}{v - b_k} - \frac{a_x}{v^2}.$$

De teller, die gelijk zou zijn aan $R_1 TM_1(1-x) + R_2 TM_2 x$, is, daar $M_1 R_1 T = M_2 R_2 T$ is, in dezen eenvoudigen vorm te schrijven.

De waarde van b_x is $b_1(1-x) + b_2 x$; of daar $b_2 = 2b_1$ is, vinden wij voor b_x de waarde $b_1(1+x)$. En de waarde van a_x bestaat uit 3 termen, nl. 1°. $a_1(1-x)^2$, de bijdrage geleverd door de aanwezige enkel-moleculen. 2°. $2 \times 2a_1 x(1-x)$, de attractie van de aanwezige enkel-molekulen uitgeoefend op de aanwezige dubbelmolekulen en omgekeerd en 3°. den term $(2a_1 x)^2$. Te samengevoegd vinden wij

$$a_1(1-x+2x)^2 = a_1(1+x)^2.$$

Wij kunnen dan de toestandsvergelijking onder den volgenden vorm brengen:

$$p = \frac{\frac{RT}{1+x}}{\frac{v}{1+x} - b_1} - \frac{a_1}{\left(\frac{v}{1+x}\right)^2}.$$

Vergelijken wij deze gedaante der toestandsvergelijking der associeerende stof met die der stof, als die alleen enkelmolekulen zou bevatten, dan zien wij dat bij gegeven druk en temperatuur $\frac{T}{1+x} = T_1$, bij een volume V_1 der enkel-molekulen een volume V_x der associeerende stof behoort, welke $(1+x)$ maal grooter is, en wel over het geheele gebied. Alleen de waarde van x is veranderlijk. En er behoort, zooals ik als bekend mag onderstellen nog een tweede vergelijking nl. $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_v = 0$ bij, ter bepaling van x. Maar op het

oogenblik hebben wij de kennis van den gang van x niet noodig.

Bij een stof, alleen bestaande uit enkelmolekulen is een hoeveelheid M_1 in een volume v_1 en bij de associeerende stof is een hoeveelheid $M_1(1+x)$ in een volume $v_1(1+x)$. De densiteit is dus bij gegeven p en $\frac{T}{1+x}$ in beide gevallen gelijk. Ik had deze uitkomst gewacht en zelfs reeds uitgesproken, ofschoon ik deze stelling eerst door het voorgaande als bewezen mag beschouwen.

Alvorens verder te gaan in het onderzoek naar de waarde van s voor de associeerende stof, wil ik op enkele bijzonderheden omtrent de kritische omstandigheden wijzen. Wij vinden voor $(RT_k)_x$ bij benadering:

$$(RT_k)_x = \frac{8}{27}\frac{a_1(1+x_k)^2}{(b_1)_k(1+x_k)} = \frac{8}{27}\frac{a_1}{(b_1)_k}(1+x_k)$$

en voor $(p_k)_x$:

$$(p_k)_x = \frac{1}{27}\frac{a_1(1+x_k)^2}{(b_1)_k(1+x_k)^2} = \frac{1}{27}\frac{a_1}{(b_1)_k{}^2}$$

en voor $\frac{(RT_k)_x}{(p_k)_x}$ de waarde $8(b_1)_k(1+x_k)$, en daar $(b_1)_k$ kleiner is dan $(b_1)_g$, nagenoeg:

$$\frac{(RT_k)_x}{(p_k)_x} = 7(b_1)_g(1+x_k) = \frac{RT_{k_1}}{p_{k_1}}(1+x_k).$$

Voor de grootheid $\frac{T_k}{p_k}$ vinden wij (zie mijn vorige mededeeling pag. 791, Verslag van 31 Januari 1914) de waarde van 10,415, veel te groot voor $\frac{T_{k_1}}{p_{k_1}}$. Ook door vergelijking van deze waarden zou men, maar minder zeker, $(1+x_k)$ kunnen bepalen [1]).

De kritische temperatuur eener associeerende stof is dus grooter dan men uit de molekuulgrootte van het enkel-molekuul zou opmaken — maar de kritische druk is niet veranderd.

Keeren wij nu terug tot de bepaling van $\frac{pv}{T}$ bij de kritische omstandigheden van de associeerende stof, en vergelijken wij met $\frac{pv}{T}$ bij de kritische omstandigheden voor permanente enkel-molekulen. Voor de associeerende stof is deze waarde gelijk aan $\left(\frac{p_k v_k}{T_k}\right)_x$. Ver-

[1]) Er is daar echter een drukfout ingeslopen, en wel in het getal 7,623, wat beter door 7,823 te vervangen is. Men vindt daarmede een iets te groote waarde voor $1+x_k$, nl. 1,33. Terwijl ook $C_2H_2O_4$ vervangen moet worden door $C_2H_4O_2$.

vangen wij bij $(p_k)_x$ en $(T_k)_x$ de waarde van (v_k) door $(1 + x)\, v_1$, dan hebben wij de waarde te bepalen van $\frac{(T_k)_x}{(p_k)_x} v_1 (1 + x)$ en stellen wij nu voor $(p_k)_x$ in de plaats (p_{k_1}) en voor $(T_k)_x$ in de plaats $(T_{k_1})(1 + x)$, dan wordt de gezochte waarde gelijk aan

$$\frac{(p_k)_1 v_1}{(T_k)_1}.$$

En nu moeten wij nog aantoonen dat $v_1 = (v_k)_1$ is.

Het kritisch volume is als b variabel is wel niet $3b_y$ maar $l\, b_y$, waarin l iets kleiner dan 2 is, of $l'\, b_k$, als l' iets grooter dan 2 is, zoodat $(v_k)_x = l\, b_y (1+x_k)$. In de onderstelling dat l voor alle stoffen, ten minste voor stoffen met een niet te klein aantal atomen in het molekuul, even groot is, hebben wij hiermede aangetoond dat:

$$\left(\frac{p_k v_k}{T_k}\right)_x = \left(\frac{p_k v_{ck}}{T_k}\right)_1$$

is, en dat dus de grootheid s ook voor de associeerende stof gelijk aan 3,77 kan gesteld worden.

De vorige beschouwingen zijn niet beperkt tot gevallen, waarin werkelijke associatie bestaat, maar kunnen ook dienst doen in gevallen, waarin wat ik genoemd heb schijn-associatie aanwezig is. Waarschijnlijk komt dit reeds bij de kritische omstandigheden in merkbare mate voor bij de alcoholen. Zijn bij werkelijke associatie dubbel- of driedubbel-molekulen aanwezig, waarvan de scheikunde door constructie van het molekuul de mogelijkheid van het bestaan moet kunnen aantoonen, bij schijn-associatie zijn er lokale oplhoopingen van molekulen aanwezig, die tot de vraag kunnen voeren, of misschien in den vorm der molekulen de oorzaak kan gevonden worden, waarom zij bij de eene stof in meerdere mate voorkomen dan bij een andere stof. Maar deze vraag kan nog niet met zekerheid beantwoord worden. Trouwens ook bij de werkelijke associatie is de vraag nog niet te beantwoorden, waarom bij azijnzuur en bij aldehyden en misschien nog andere stoffen als nitrilen, deze associatie bestaat.

De graad van opeenhooping bij de schijn-associatie zal wel niet bij elke dier opeenhoopingen even groot zijn, maar gemiddeld kunnen wij daarvoor ter vereenvoudiging der berekening een getal n aannemen, dat ik vroeger reeds begroot heb op waarschijnlijk 8 of 9. Het laat zich echter verwachten dat ook het gemiddeld getal n met druk en temperatuur veranderen zal. Maar daar wij hier alleen den invloed der schijn-associatie op de kritische omstandigheden hebben na te gaan, kunnen wij ons beperken tot een onveranderlijke waarde van n. Gaan wij te werk zooals wij hier boven handelden, dan

vinden wij voor $1 - x$ niet samengehoopte molekulen, en x opeenhoopingen het molekulair gewicht gelijk aan $M_1(1 - x + nx)$. Voor b_k xinden wij $b_1(1 - x + nx)$ en voor a_k de waarde $a_1\{1 - x + nx\}_2$.

En de toestandsvergelijking kunnen wij schrijven:

$$p = \frac{RT}{\frac{v}{1+(n-1)x} - b_1} - \frac{a_1}{\left[\frac{v}{1+(n-1)x}\right]^2}.$$

Bij gegeven druk en temperatuur $\frac{T}{1+(n-1)x} = T_1$ is dus $\frac{v_k}{1+(n-1)x} = v_1$, als wij v_1 zouden noemen het volumie, dat de stof, niet in schijnassociatie verkeerend bij denzelfden druk en bij correspeerende temperatuur zou innemen. De waarde van $v = v_1(1+(n-1)x)$. In het eene geval is de densiteit gelijk aan $\frac{M_1}{v_1}$ in het tweede $\frac{M_1(1+(n-1)x)}{v}$ en dus evengroot. Zoo zullen wij ook vinden:

$$D_k = \frac{0{,}001293}{28.84} M_1 [1+(n-1)x_k] \frac{(p_k)_x}{(RT_k)_x}$$

$$(T_k)_x = (T_k)_1 [1+(n-1)x_k]$$

$$(p_k)_x = (p_k)_1$$

en

$$(v_k)_x = (v_k)_1 [1+(n-1)x_k]$$

En dus ook:

$$\left(\frac{p_k v_k}{T_k}\right)_x = \left(\frac{p_k v_k}{T_k}\right)_1$$

Volgens de opgaven van Sydney Young heeft $s[1+(n-1)x_k]$ voor Methylalcohol de waarde 4,52, voor Ethylalcohol 4,02 en voor Propylalcohol eveneens 4,02. Wij vonden met $s = 3.77$ voor

Methylalcohol $1 + (n-1)x_k = 1{,}2$

Ethylalcohol $1 + (n-1)x_k = 1{,}0663$

Propylalcohol $1 + (n-1)x_k = 1.0663$

Nu is $\left(\frac{T_k}{p_k}\right)_x$ voor deze drie stoffen respectievelijk gelijk aan

6,52, 8,2 en 10,7.

Met behulp van de waarde van $1 + (n-1)x_k$ voor deze drie stoffen berekenen wij $\left(\frac{T_k}{p_k}\right)$ of b_1 en vinden dan

5,43, 7,69 en 10,03

De verschillen zijn bijna gelijk nl. 2,26 en 2,34, maar zijn kleiner dan wat wij bij de reeks der verzadigde koolwaterstoffen voor CH_2 gevonden hebben, en dit schijnt voorshands niet te verklaren te zijn. Tenzij wij zouden mogen aannemen, dat een atoom C, als het gebonden is aan O, kleiner is dan wanneer het gebonden is aan H, en het daarenboven deze eigenschap ook zon kunnen mededeelen, aan volgende atomen C, waaraan het gebonden is. De hier berekende waarde van ethyl-alcohol is echter geheel in overeenstemming met de, in de vorige mededeeling berekende waarde voor ether. Met b voor ether gelijk aan 13,12, volgt door aftrekking van 2×2.76 voor alcohol de waarde 7.60. Bij methylether, waarvoor wij vroeger $b = 7.55$ vonden, zouden wij tot 5.43 kunnen komen, door het stellen van $CH_2 = 2.12$. Maar dit is mogelijk, als C gebonden aan O kleiner mocht zijn dan C gebonden aan C. Het verschil is dan echter wel grooter dan verwacht zou kunnen worden. Zoodat op nieuw de vraag tot ons komt, of er bij schijnassociatie omstandigheden voorkomen, die wij bij onze behandeling nog niet behoorlijk in acht genomen hebben. Dit valt echter geheel buiten het onderwerp van deze mededeeling, die tot doel heeft te toonen, dat wij de grootheid s geheel of bijna geheel, ten minste voor veel-atomige molekulen, even groot mogen beschouwen. De kleine verschillen blijven dan geheel onderworpen aan de vroeger door mij gegeven betrekking $\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{27}$, die echter alleen voor normale stoffen onveranderd geldt; over de waarde van s voor associeerende stoffen hebben wij hier gehandeld, en over de waarde van f voor zulke stoffen zou evenzeer nader onderzoek wenschelijk zijn

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: „*Over de verdeelingswet der energie*". V.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 10 bis. In § 10 van deze reeks mededeelingen [1]) heb ik een formule opgesteld voor het dissociatie-evenwicht van een tweeatomig gas. Die formule behoeft echter verbetering. In de eerste plaats namelijk zon volgens de l. c. ingevoerde onderstellingen de c_v van het gas niet met 5 doch met 7 graden van vrijheid overeenkomen. En bovendien zouden de trillingen van het atoom bestaan uit drie

[1]) Deze Verslagen XXII, p. 88, Ann. 1913.

gelijkwaardige graden van vrijheid, en was er geen aanleiding aan twee ervan, die samen een rotatie om het andere atoom zouden voorstellen, het gewone equipartitie-bedrag toe te schrijven en aan de derde, (de trilling in de richting van den voerstraal) het bedrag U van de formule van PLANCK.

Om hierin verbetering te brengen zullen wij moeten zorgen, dat de graden van vrijheid niet gelijkwaardig blijven. Het zal dan niet meer geoorloofd zijn het eene atoom als een punt te beschouwen, dat zich in het quasi-elastische gebied van het andere beweegt. Wij zullen dan de volgende onderstellingen invoeren. Ieder atoom zal een punt P hebben, dat wij de pool zullen noemen. De lijn van het middelpunt M naar de pool zullen wij *as* noemen. Om de pool zal zich een quasi-elastisch gebied G bevinden. Twee atomen zullen nu gebonden zijn, wanneer zij met hun polen in elkaars gebieden G liggen. De potentieele energie zal minimum zijn, wanneer de polen samenvallen en bovendien de assen in elkaars verlengde liggen.

Wij zullen de volgende coördinaten invoeren voor de tweeatomige moleculen:

1e de drie coördinaten van het zwaartepunt x_z, y_z, z_z. De hieraan beantwoordende kinetische energie zal $\frac{3}{2}\theta$ zijn.

2e. De afstand der atoomcentra, of liever de verplaatsing in de richting $M_1 M_2$ der punten P_1 en P_2 van uit den evenwichtsstand (waarin zij samenvielen). Deze verplaatsing zullen wij r noemen; zij zal aanleiding geven tot trillingen met trillingsgetal r, waarbij de potentieele en de kinetische energie ieder gelijk aan $\frac{1}{2} U$ zal zijn.

3e. Verplaatsingen van P_1 en P_2 ten opzichte van elkaar loodrecht op $M_1 M_2$, of, wat op hetzelfde neerkomt, draaiingen van de assen uit den stand $M_1 M_2$. Deze coördinaten zullen aanleiding geven tot rotatietrillingen. In overeenstemming met RUTHERFORD, PERRIN en anderen zal ik aannemen, dat het traagheidsmoment van het atoom zéér klein is, zelfs vergeleken met ma^2 (m = massa, a = straal van het atoom). Dan zal de frequentie dezer rotatietrilling groot zijn vergeleken bij r. In verband daarmee zullen wij de energie dezer trillingen nul stellen en geheel van mogelijke atoomrotaties afzien.

4e. De rotatie van het molecuul. Hiervan mogen wij bij alle experimenteel onderzochte gevallen van evenwicht aannemen, dat zij twee graden van vrijheid vertegenwoordigen, die het equipartitie-bedrag vertoonen, terwijl de rotatie om $M_1 M_2$ praktisch een energie nul heeft. Wij zullen den stand van de as van het molecuul voorstellen met behulp van den lengte- en den breedte-hoek α en β.

Wij vinden nu in plaats van vergelijking (19) p. 88 l. c. voor het aantal gedissocieerde atoomparen per volumeneenheid:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= N^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} \int e^{-\frac{\varepsilon_v}{\theta}} dx_1 dy_1 dz_1 \left(m_1\right)^3 d\dot{x}_1 d\dot{y}_1 d\dot{z}_1 \times \\ &\times dx_2 dy_2 dz_2 \left(m_2\right)^3 d\dot{x}_2 d\dot{y}_2 d\dot{z}_2 = \\ &= N^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{\theta}} \left(2\pi m_1 \theta\right)^{3/2} \times \left(2\pi m_2 \theta\right)^{3/2} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (19a)$$

Voor het aantal gebonden atoomparen vindt men, het traagheidsmoment van het molecuul door M voorstellende:

$$\left.\begin{aligned} n_v &= N^2 e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \int e^{-\frac{\varepsilon_p + {}^1/_2 f r^2}{\theta}} \chi(r\dot{r}r) dx_2 dy_2 dz_2 (m_1+m_2)^3 d\dot{x}_2 d\dot{y}_2 d\dot{z}_2 \times \\ &\times dr \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} dr \sin^2\alpha d\alpha d\beta M^2 d\alpha d\beta = \\ &= N^2 e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \{2\pi (m_1+m_2)\theta\}^{3/2} \frac{h}{1-e^{-\frac{rh}{\theta}}} \times 4\pi \times 2\pi M\theta \end{aligned}\right\} \quad (19'a)$$

Immers ε_p hangt van $\dot{r}$ af door den term $\frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\dot{r}^2$, welken term wij ε_{pr} zullen noemen. In verband daarmee moet vergelijking (18) l.c. thans als volgt geschreven worden

$$\int e^{-\frac{\varepsilon_{pr} - {}^1/_2 f r^2}{\theta}} \chi(r\dot{r}r) \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} d\dot{r}\, dr = \frac{h}{1-e^{-\frac{rh}{\theta}}}$$

Dit geeft voor de evenwichtsconstante:

$$\frac{n_1^2}{n_v} = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta}} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)^{3/2} \frac{1}{M} \times \frac{1-e^{-\frac{rh}{\theta}}}{h} \times \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\theta}{2\pi}} \quad . \quad (20a)$$

§ **13.** *Nulpuntsenergie en Chemische binding.*

Bij de boven gegeven formule is de nieuwere onderstelling van Planck aangaande het bestaan eener nulpuntsenergie niet in aanmerking genomen. Wij zullen nu eenige gevolgen dier onderstelling voor de chemische verschijnselen nagaan. In de eerste plaats zullen wij

aantoonen, dat de entropie van een aantal deeltjes bij het absolute nulpunt volgens deze onderstelling niet verandert, indien zij van een binding, waarin zij kunnen trillen met bepaalde periode overgaan in een anderen gebonden toestand, waarin zij een andere periode hebben. Wij zullen daartoe gebruik maken van de grootheid H VAN BOLTZMANN, die wij als volgt zullen voorstellen:

$$H = \int F l\left(F\right) m^3 \dot{dx}\dot{dy}\dot{dz}\; dxdydz.$$

Wij denken hier dus weer aan een ruimte-vibrator met drie gelijkwaardige graden van vrijheid, ofschoon dit geval in werkelijkheid waarschijnlijk niet voorkomt. Hadden wij een lineairen vibrator genomen, dan was dat op hetzelfde neergekomen. Alleen hadden wij dan behalve van trillingen ook van rotaties van het molecuul moeten spreken, waardoor de quaestie iets minder eenvoudig wordt.

Volgens PLANCK's onderstelling is bij $T = 0$ de waarde van H voor een energie kleiner dan $\mathfrak{r}\, h$ constant, voor een grootere energie gelijk nul. Noemen wij

$$m^3\, dxdydz\, \dot{dx}\dot{dy}\dot{dz} = d\omega,$$

en

$$\int_{\varepsilon < \mathfrak{r}h} m^3\, \dot{dx}\dot{dy}\dot{dz}\, dxdydz = G$$

dan is bij $T = 0$:

$$\int F d\omega = F \int d\omega = FG = N,$$

wanneer N het totale aantal deeltjes voorstelt, en verder

$$H = l(F) \cdot \int F d\omega = l(F) \cdot N = N\{l(N) - l(G)\}.$$

Voor G kunnen wij schrijven:

$$G = \frac{m^{3/2}}{f^{3/2}} \int_{\varepsilon < \mathfrak{r}h} dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4\, dx_5\, dx_6$$

als wij invoeren $\dot{x}\sqrt{m} = x_1$, $\dot{y}\sqrt{m} = x_2$, $\dot{z}\sqrt{m} = x_3$, $x\sqrt{f} = x_4$, $y\sqrt{f} = x_5$ en $z\sqrt{f} = x_6$, zoodat $\varepsilon = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2$.

De integraal, die in G voorkomt, stelt dus den inhoud voor van een zes dimensionalen bol met straal $= \sqrt{\mathfrak{r}h}$ en is dus evenredig met $(\mathfrak{r}h)^3$. Bedenkt men dat $\mathfrak{r} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$, dan ziet men dat G en daarmee ook H een absolute constante wordt.

Nemen wij bij een lineairen vibrator aan, dat behalve vibraties met een frequentie $\mathfrak{r}$ rotaties voorkomen met een frequentie $\mathfrak{r}' = \frac{h}{2\pi^2 M}$,

dan blijkt ook hier op soortgelijke wijze, dat G en H absolute constanten worden.

Wij zien dus, dat bij deze eenvoudige onderstellingen PLANCK's onderstelling aangaande de nulpuntsenergie direct tot de juistheid van het warmte-theorema van NERNST leidt.

Zooals bekend is, heeft PLANCK het theorema van NERNST geformuleerd door aan te nemen, dat de entropie bij $T = 0$ eindig blijft en niet, zooals het volgens de oudere theorie zou moeten doen, $-\infty$ wordt. Tot die waarde $-\infty$ zou men volgens de oudere theorie, b.v. volgens BOLTZMANN, *moeten* komen, omdat bij $T = 0$ de moleculen allen een snelheid nul zouden hebben en er dus maar één mogelijke verdeeling der snelheidspunten in het snelheidsdiagram zou zijn. Bij iedere hoogere temperatuur zouden er ∞ veel snelheden mogelijk zijn voor ieder molecuul; men zou dus ∞ veel mogelijke verdeelingen der snelheidspunten hebben. De waarschijnlijkheid bij hooger temperatuur zou dus ∞ maal zoo groot zijn als bij $T = 0$, wat voert tot een ∞ entropie verschil.

Het is nu eigenaardig op te merken, hoe de twee onderstellingen door PLANCK in de natuurkunde ingevoerd op de twee eenig mogelijke wijzen aan deze moeilijkheid ontkomen en het entropieverschil eindig maken. Men kon namelijk aan het oneindige entropieverschil klaarblijkelijk op twee wijzen ontkomen, en wel 1e door aan te nemen, dat men ook bij hooge temperatuur een eindig aantal verdeelingen der snelheidspunten heeft, en 2e door aan te nemen, dat men er ook bij $T = 0$ oneindig vele heeft. De eerste onderstelling is die der energie-quanten, de tweede die der nulpuntsenergie. Elk van beide onderstellingen leidt tot een eindige verhouding van het aantal mogelijke verdeelingen bij $T = 0$ en bij $T > 0$ en dus tot een eindig entropie verschil.

Gaan wij nu de verdeeling der energie bij hooger temperatuur na. Wij zullen blijven aannemen, dat een aantal moleculen een energie $< \nu h$ zal bezitten, en dat voor deze iedere waarde van de energie even waarschijnlijk is. In dit gebied zal dus de kans, dat de energie ligt tusschen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$ worden voorgesteld door $F(\theta\nu)\, d\varepsilon$. In het gebied waarin $\varepsilon > \nu h$ zal ik blijven aannemen, dat de verdeelingsfunctie wordt voorgesteld door $e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \chi(\varepsilon\nu)\, d\varepsilon$ [1]). Stellen wij nu:

[1]) Behalve in mijn vorige mededeelingen was deze functie reeds vroeger ingevoerd door EHRENFEST, Ann. d. Phys. IV, 36 p. 91, Ann. 1911, met welk artikel ik in mijn vorige beschouwingen niet voldoende rekening heb gehouden, evenmin als met het artikel van POINCARÉ, Journal de Physique theor. et appl. V serie II p. 5. Ann. 1912.

$$I = \int_0^{\nu h} F(\theta\nu)\, d\varepsilon + \int_{\nu h}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \chi(\varepsilon\nu)\, d\varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

dan wordt de evenwichts-constante van een chemische omzetting voorgesteld door

$$K = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{\theta}} \Pi I \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20b)$$

Hierin stelt $\Delta\varepsilon$ voor het verschil in potentieele energie dat er zou optreden wanneer de stoffen overgingen van de verbindingen van het linker lid van de reactie-vergelijking in die van het rechter lid. Om dan het energie-bedrag $\Delta\varepsilon$ te verkrijgen zou het echter noodig zijn, dat de atomen in de verbindingen zich steeds bevonden in de standen van minimum potentieele energie, dus in de middelpunten der quasi-elastische gebieden. ΠI stelt een breuk voor met het product der grootheden I, betrekking hebbende op de stoffen in het linker lid in den teller, met dat voor die in het rechter lid in den noemer. De vergelijking is klaarblijkelijk niets dan een generalisatie van (20a), waarbij buitendien de I's bepaald worden in overeenstemming met de onderstelling der nulpuntsenergie.

Nu is

$$\frac{dlK}{d\theta} = -\frac{\Delta\varepsilon}{\theta^2} + \Sigma \frac{1}{I}\frac{dI}{d\theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Aan den anderen kant eischt de wet voor de verschuiving van het evenwicht:

$$\frac{dlK}{d\theta} = \frac{Q}{\theta^2} = \frac{Q_0 + \Sigma \int_0^T C_v dT}{\theta^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22a)$$

Verder hebben wij

$$Q_0 = -(\Delta\varepsilon + \Sigma\, \tfrac{1}{2}\nu h) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

$$\Sigma \frac{\theta}{I}\frac{dI}{d\theta} = \Sigma\, \tfrac{1}{2}\nu h + \Sigma \int_0^T C_v dT = \Sigma\, U \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23a)$$

Bij al deze sommaties moeten de grootheden van $+$ of van $-$ teeken voorzien worden, naarmate zij op het rechter of linker lid van de reactievergelijking betrekking hebben. Daar de vergelijkingen voor iedere chemische reactie moeten gelden, onafhankelijk wat de waarden der ν's zijn, zullen wij in (23a) de Σ teekens weg mogen laten en voor iedere coordinaat afzonderlijk een dergelijke vergelijking opschrijven.

Wij krijgen dan:

$$U = \frac{\int_0^{\nu h} \varepsilon F(\theta,\nu)\, d\varepsilon + \int_{\nu h}^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \chi(\varepsilon,\nu) d\varepsilon}{I} = \frac{\theta^2}{I}\frac{dI}{d\theta}$$

of

$$\frac{1}{2}(\nu h)^2 F(\theta,\nu) + \int_{\nu h}^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \chi(\varepsilon,\nu) d\varepsilon = \theta^2 \left\{ \int_0^{\nu h} \frac{dF}{d\theta} d\varepsilon + \int_{\nu h}^{\infty} \frac{\varepsilon}{\theta^2} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \chi(\varepsilon,\nu)\, d\varepsilon \right\}$$

of

$$\frac{1}{2}(\nu h)^2 F(\theta,\nu) = \frac{dF(\theta,\nu)}{d\theta} \theta^2 . \nu h .$$

waaruit volgt:

$$F(\theta\nu) = C \times e^{-\frac{\nu h}{2\theta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Het is blijkbaar niet mogelijk aan de C een zoodanige waarde te geven, dat bij meer dan één enkele temperatuur $F(\theta,\nu)$ en $e^{-\frac{e}{\theta}} \chi(\varepsilon,\nu)$ continue in elkaar overgaan. In het algemeen zal er bij $\varepsilon = \nu k$ een discontinuiteit in de waarschijnlijkheidsfunctie optreden. Een middel om C te bepalen weet ik niet. Het meest voor de hand ligt er de waarde $\chi(\varepsilon,\nu)_{\varepsilon = \nu h}$ aan toe te kennen. Dan wordt de waarschijnlijkheidsfunctie continue bij $\theta = \infty$, wat overeenkomt met het feit, dat bij hooger temperatuur de afwijkingen van de klassieke mechanica geringer worden. Met deze waarde van C zien wij, dat het aantal moleculen, dat een energie iets minder dan νh heeft, grooter is, dan dat een iets grootere energie heeft. De verhouding is $e^{\frac{h\nu}{2\theta}}$. Dit is in overeenstemming met de theorie van PLANCK volgens welke bij vibratoren die bezig zijn stralingsenergie te absorbeeren, slechts een gedeelte bij het bereiken van $\varepsilon = \nu h$ doorgaat met absorbeeren en dus overgaat in de groep waarvoor $\varepsilon > \nu h$, terwijl een ander gedeelte alle opgezamelde energie uitstraalt. Voor de kans op uitstraling vinden wij een andere waarde dan PLANCK. Dat kan niet verwonderen, daar wij aannamen, dat voor $\varepsilon > \nu h$ de waarschijnlijkheidsfunctie continue zou zijn, terwijl zij volgens PLANCK bij $\varepsilon = 2\nu h$ enz. nieuwe discontinuiteiten vertoont. In ieder geval zien wij, dat PLANCK's hypothese aangaande de nulpuntsenergie slechts dan met de thermodynamische wet voor de verschuiving van het evenwicht is te rijmen, wanneer de waarschijnlijkheidsfunctie bij $\varepsilon = \nu h$ een

sprong vertoont, geheel van den aard als reeds door PLANCK was aangenomen.

Ten slotte wilden wij I berekenen, daar deze grootheid in de formule voor de evenwichtsconstante voorkomt. Integratie van (23α) met $U = \frac{\nu h}{e^{\frac{\nu h}{\theta}} - 1} + \frac{1}{2}\nu h$ levert:

$$I = \frac{h e^{-\frac{1}{2}\frac{\nu h}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\nu h}{\theta}}}$$

Deze uitdrukking verschilt van de waarde die wij zonder nulpuntsenergie vonden en die wij I' zullen noemen door den factor $e^{-\frac{1}{2}\frac{\nu h}{\theta}}$. Wij kunnen (20$b$) dus in den volgenden vorm schrijven:

$$K = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{\theta}} e^{\frac{1}{2}\Sigma\frac{\nu h}{\theta}} \Pi I'.$$

En daar $Q_0 = -(\Delta\varepsilon + \Sigma\frac{1}{2}\nu h)$, vinden wij dezelfde uitdrukking als zonder nulpuntsenergie, daar dan $Q_0 = -\Delta\varepsilon$, en wij dus steeds kunnen schrijven:

$$K = e^{-\frac{Q_0}{\theta}} \Pi I'.$$

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens den Heer A. SMITS een mededeeling aan: „*De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel allotropie*".

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

1. Voor het geval een unair stelsel uit twee pseudokomponenten is opgebouwd is door mij het verband tusschen het unaire en het pseudobinaire stelsel afgeleid door gebruik te maken van het evenwichtsprincipe van GIBBS, dat zegt dat een systeem bij konstante temperatuur en druk in zoodanigen toestand tracht over te gaan, dat de thermodynamische potentiaal (ζ-functie) een minimum is. [1])

[1]) Z. f. phys. Chem.: **76**, 421 (1911).

Daarbij is aangenomen, dat, wanneer zich heterogene allotropie in den vasten toestand voordoet, de ζ-x-kromme een gedaante heeft als in fig. 1 aangegeven. Deze aanname komt hier op neer, dat er tusschen de twee mengkristalreeksen, die van den α- en β-kant uitgaan,

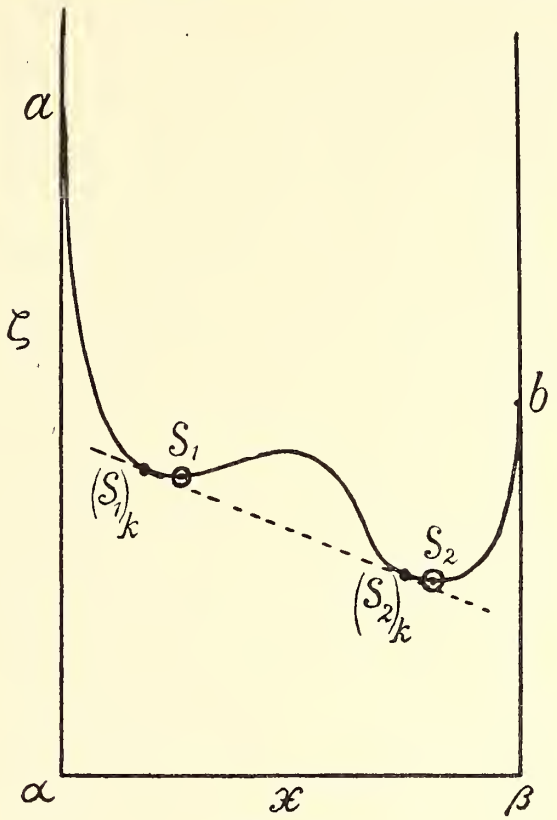


Fig. 1.

en in het algemeen een verschillenden kristalvorm bezitten, in het labiele gebied kontinuïteit bestaat.

Daar HERBETTE [1]) langs experimenteelen weg heeft aangetoond, dat bij *kalium-* en *thalliumtartraat* zoo'n kontinue overgang tusschen mengkristallen van verschillenden kristalvorm zelfs in het stabiele gebied voorkomt, moet toegegeven worden, dat de in fig. 1 aangegeven kontinuïteit in het labiele gebied, vooral bij mengkristallen wier kristalsystemen een groote verwantschap tot elkaar bezitten, tot de mogelijkheden behoort.

Aan den anderen kant moet er echter op gewezen worden, dat het zéér waarschijnlijk is, dat in vele gevallen de hier aangenomen kontinuïteit *niet* bestaat, en de twee helften der ζ-x-lijn, die op mengkristallen van verschillenden vorm betrekking hebben, *niet* met

[1]) Compt. rend. **140**, 1649 (1905).

elkaar samenhangen. Men zou zich kunnen voorstellen, dat in dit geval twee ζ-x-lijnen optreden, die kontinu van de eene as naar de andere loopen, zooals fig. 2 laat zien. De ζ-x-lijn cd zou dan betrekking hebben op mengkristallen van de eerste soort, en ab op die van de

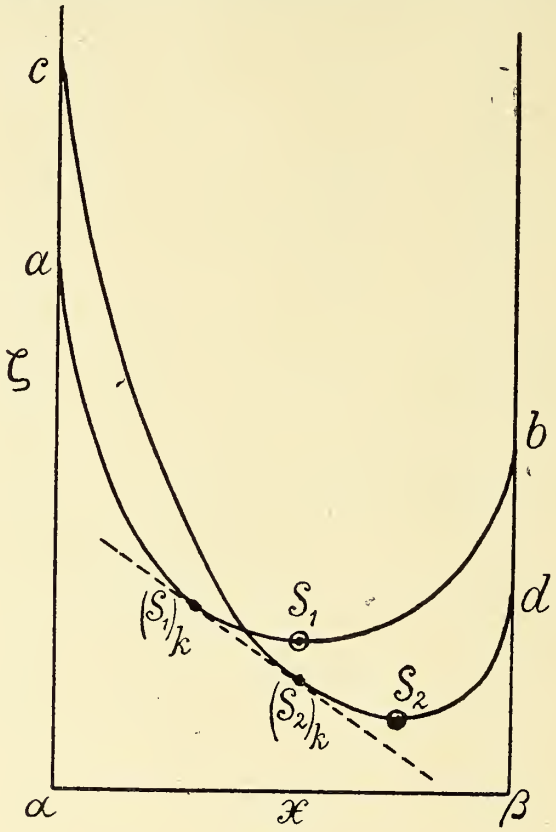


Fig. 2.

tweede soort. De ζ-x-lijn cd geeft dan aan de ζ-waarden van verschillende mengkristallen, waarin de pseudokomponent α door β gedwongen is in den kristalvorm van β te kristalliseeren, terwijl de lijn ab betrekking heeft op mengkristallen, waarin β door α gedwongen is te kristalliseeren in den kristalvorm van α.

Deze toestanden zouden stellig realiseerbaar zijn, wanneer de pseudokomponenten het verschijnsel van *Isodimorphie* vertoonden, maar dan zou men moeten aannemen, dat de pseudokomponenten in verschillende kristalvormen kunnen optreden, eenvoudig tengevolge van een verschillende rangschikking in het *Raumgitter* van een zelfde soort moleculen.

Zonder eenigen twijfel laat zich dit geval denken, doch waarschijnlijk is het geenszins. Wij kunnen toch moeilijk aannemen, dat, wanneer de pseudokomponenten in den vasten stabielen toestand

beperkt mengbaar zijn, altijd het verschijnsel van *isodimorphie* optreedt. *Buitendien is het m. i. in hooge mate waarschijnlijk, dat een verschil in samenstelling de oorzaak is van het verschil in kristalvorm.* Het is nu de vraag of er een andere opvatting mogelijk is, die het hier genoemde bezwaar ondervangt.

Het is duidelijk, dat de stabiliteit van het *Raumgitter* van den pseudokomponent α kleiner wordt, naarmate er meer van den pseudokomponent β in opgenomen is, en zoo zal het mogelijk zijn, dat bij een bepaalden samenstelling het *Raumgitter* zoo instabiel geworden is, dat het zich niet meer kan handhaven. Het is nu de vraag, hoe dit in de ξ, x-figuur tot uitdrukking moet worden gebracht.

Er bestaan hier twee mogelijkheden. Het is mogelijk, dat, zooals fig. 3 aangeeft, de van de α-as uitgaande ξ-x-lijn $a\,b$ inplaats van naar de andere as te loopen asymptotisch de lijn pq nadert, hetgeen

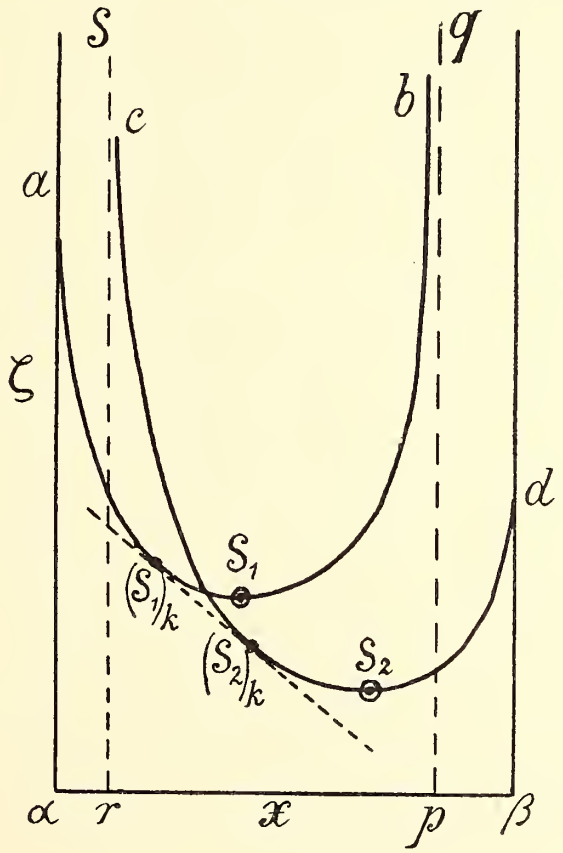


Fig. 3.

zeggen wil, dat een mengkristal van de samenstelling p onmogelijk is, daar dit mengkristal een oneindig groote waarde van ξ vereischen zou.

Op dezelfde wijze zou dan de ζ-x-lijn $d\,c$ asymtotisch aan $r\,s$ eindigen.

De uitdrukking $\left(\frac{\partial \zeta}{dx}\right)_{PT} = MRT\ log\ \frac{x}{1-x} + \int_{v}^{\infty}\left(\frac{dp}{dx}\right)_{v,\,T} dv$ wordt dan bij een bepaalde waarde van x oneindig omdat dan de tweede term van het tweede lid oneindig wordt.

Een tweede mogelijkheid is deze, dat de ζ-x-lijn plotseling in de Figuur eindigt, zooals Fig. 4 laat zien. Deze figuur zegt dus, dat de

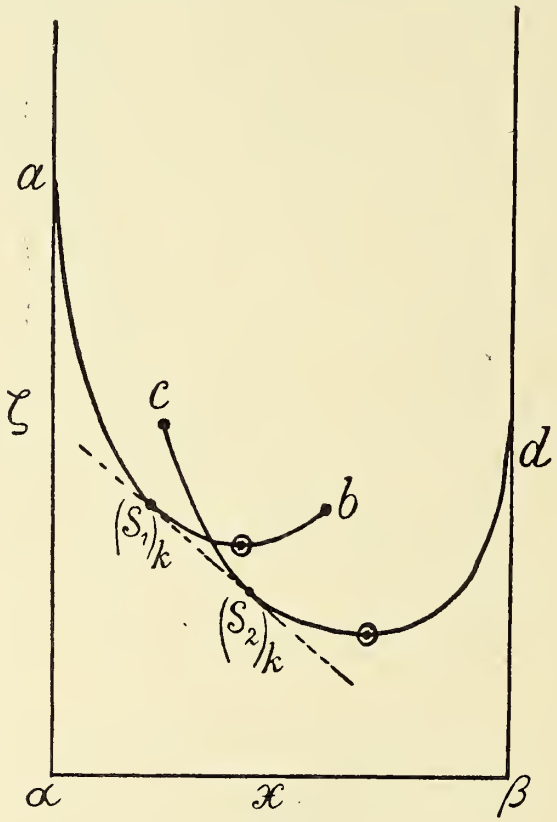


Fig. 4.

bestaansmogelijkheid van mengkristallen van den zelfden kristalvorm bij b resp. c plotseling ophoudt, en dat de voortzettingen der lijnen, die men zich zou kunnen denken, thermodynamisch absoluut geen zin meer hebben.

2. Het is duidelijk, dat de pseudo T-x figuur, wat de mestabiele en labiele evenwichten betreft, een andere zal zijn naar gelang men de eene of andere opvatting huldigt.

De aanname van kontinuïteit in het labiele gebied zou leiden tot de volgende T, x-figuren 5 en 6.

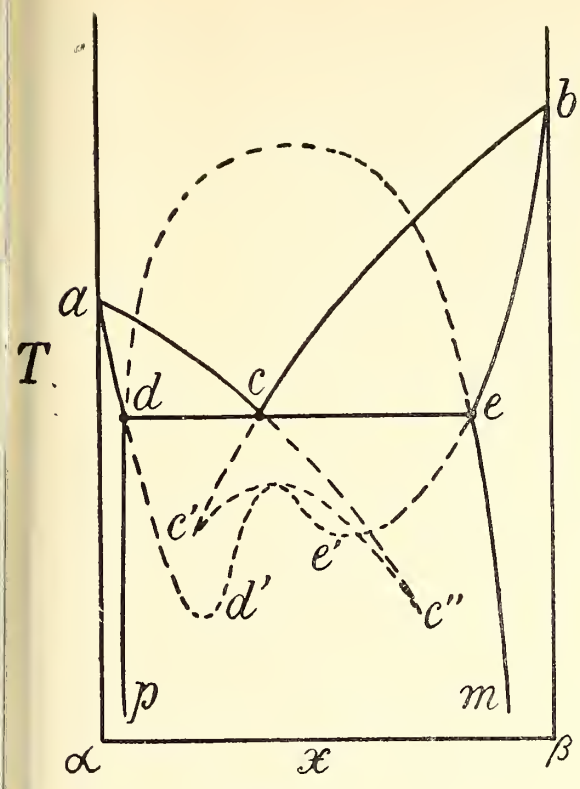


Fig. 5.

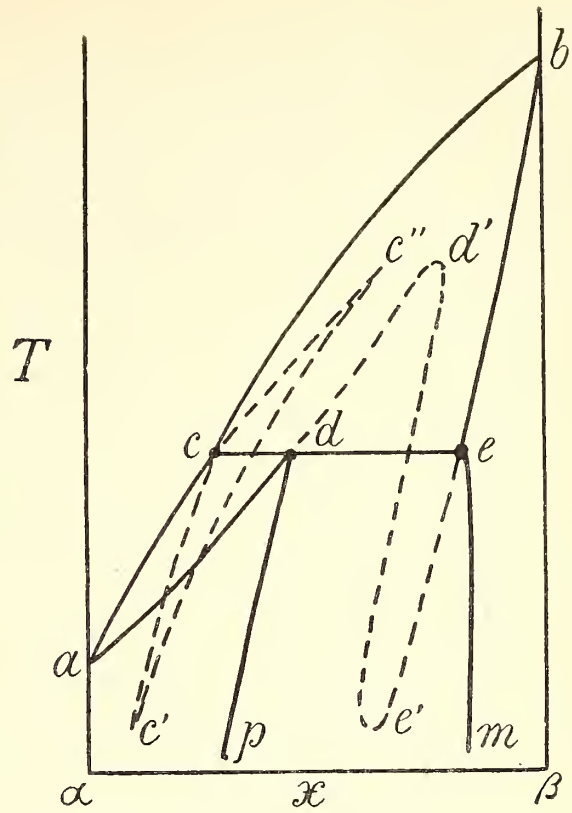


Fig. 6.

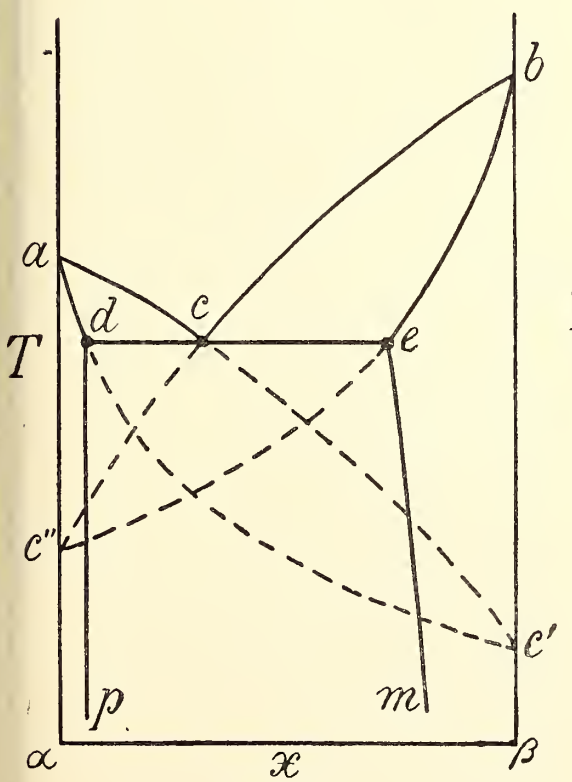


Fig. 7.

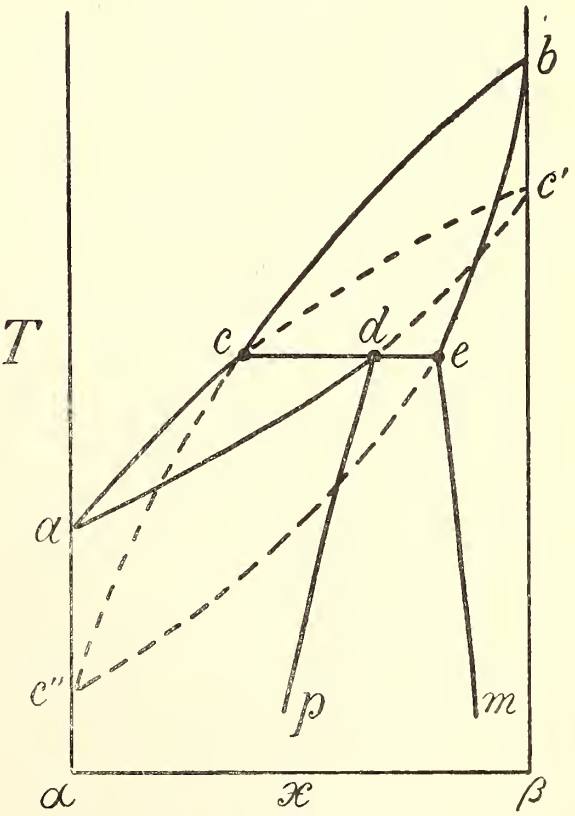


Fig. 8.

In Fig. 6 gaan de lijnen *pd* en *me* kontinu in elkaar over, zooals dit in Fig. 5 is aangegeven.

De aanname van isodimorfie der pseudokomponenten, welke minder waarschijnlijk is dan de twee volgende, geeft de Figuren 7, 8.

De onderstelling van een asymptotisch verloop der ζ-x-lijnen voert tot de figuren 9 en 10.

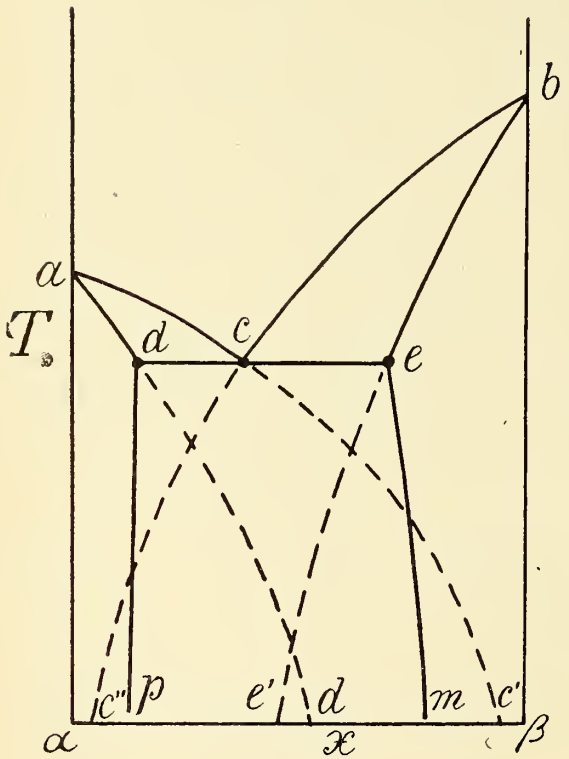


Fig. 9.

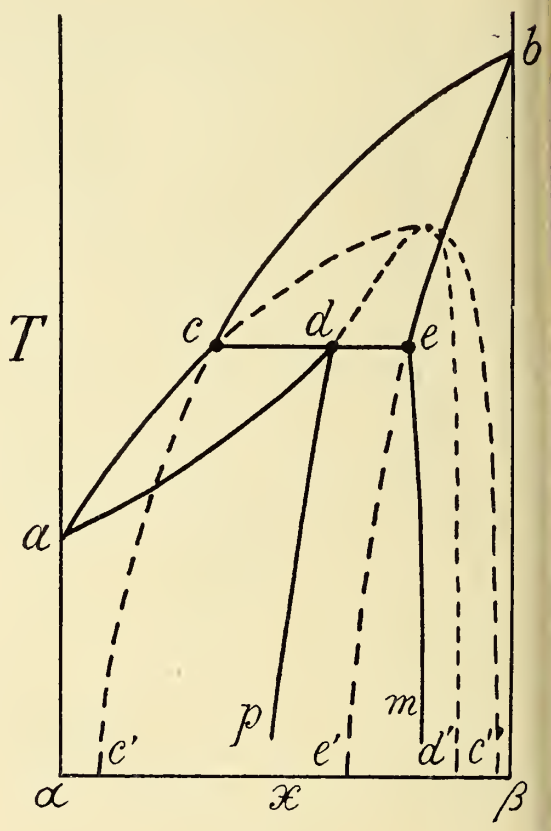


Fig. 10.

Daar $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{\substack{PT \\ L}}$ voor een bepaalde waarde van x oneindig wordt, en

$$T\left(\frac{dx}{dT}\right)_P = -\frac{\eta_{SL}}{\left(x_s - x_L\right)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{\substack{PT \\ L}}}$$

krijgt $\left(\frac{dx}{dT}\right)_P$ voor die bepaalde x, de waarde *nul*.

Tevens blijkt uit deze figuren, dat wanneer de temperatuur van het driephasen-evenwicht tusschen de smelttemperaturen der pseudokomponenten gelegen is, één van de metastabiel doorgetrokken smeltlijnen een maximum temperatuur moet bezitten.

Beschouwen wij tenslotte het geval, dat de ξ-x-lijnen voor vast plotseling in de ξ, x-figuren eindigen, dan vindt men voor de overeenkomstige T-x figuren het volgende.

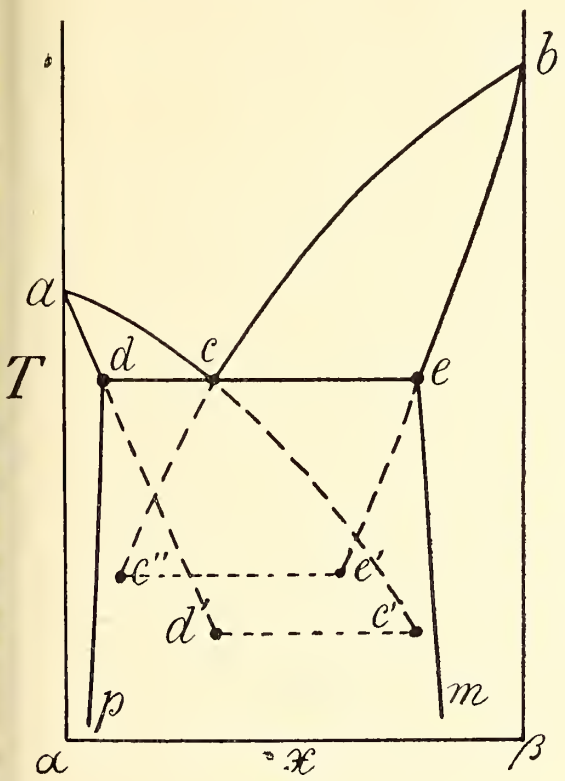


Fig. 11.

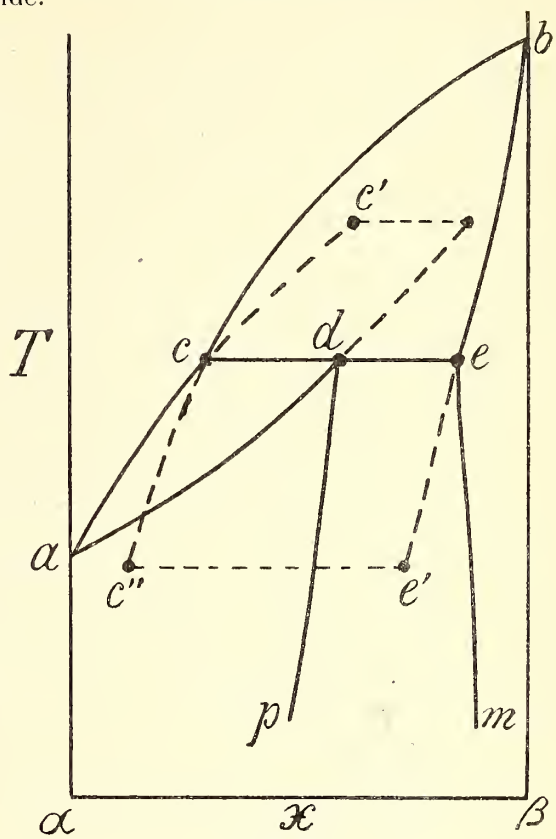


Fig. 12.

Er is hier gesproken over stelsels van twee pseudokomponenten α en β, doch het is duidelijk, dat hetzelfde geldt ook voor elk ander binair systeem.

Amsterdam, 20 Maart 1914,

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Universiteit.

(Wordt vervolgd).

Scheikunde. — De Heer Van der Waals biedt namens de Heeren A. Smits, S. C. Bokhorst en J. W. Terwen een mededeeling aan: „*Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor.*" *I.*

(Mede aangeboden door den Heer Holleman).

1. Reeds vroeger [1]) werd melding gemaakt van het resultaat van een voorloopig onderzoek omtrent de dampspanningslijnen van vloeibaren witten en vloeibaren rooden fosfor. Het bleek toen reeds, dat

[1]) Kon. Akad. v. Wet. 30 Nov. 1912. 753.

de dampspanningslijnen van deze twee kleurlooze vloeistofphasen van het stelsel fosfor niet als twee stukken van dezelfden dampspanningslijnen kunnen worden opgevat.

Daar het hier een uiterst belangrijke vraag gold, die met volkomen zekerheid uitgemaakt diende te worden, werd besloten de dampspanningslijnen van vloeibaren witten en vloeibaren rooden fosfor zoo nauwkeurig en zoo ver mogelijk te bepalen.

2. *Bepaling van de dampspanningslijn van vloeibaren rooden fosfor.* Wij maakten daarbij weer gebruik van den glasveermanometer van JACKSON [1]) (zie fig. 1 *a b*), die thans uit moeilijk smeltbaar glas was vervaardigd, met zuiveren rooden fosfor gevuld, en daarna luchtledig was gepompt en afgesmolten. Deze glasveer deed dienst als fosforreservoir en tevens als drukindicator.

Om de glasveer was n.l. van te voren een wijder vat *c* aangesmolten, dat in een eenigszins nauwere buis uitliep, die bij *e* electrolytisch was verkoperd, om aan het koperen montuur *e* gesoldeerd te kunnen worden.

Dit koperen montuur bestond uit een koperen koppelstuk, waarin een roodkoperen plaatje als verpakking dienst deed. Het hier genoemde montuur stond door middel van koperen buizen in verbinding met de kranen K_1 K_2 en de met glycerine gevulde persbus *g*, die op een perspomp van SCHAEFFER en BUDENBERG *A* met den gesloten luchtmanometer M_2 en met den metaalmanometer M_3 was aangesloten.

De kraan K_1 kon de verbinding tot stand brengen tusschen de ruimte om de glasveer en den koolzuurcylinder *N*, terwijl kraan K_2 dezelfde ruimte in verbinding brengen kon met den open manometer M_1. Aan dezen open manometer was een *T*-stuk met de kranen K_3 en K_4 gesmolten, waarvan K_4 verbonden werd met de GAEDEpomp. Door deze kraan werd vóór het begin van elke proef de ruimte om de glasveer luchtledig gepompt, om in de gelegenheid te zijn den nulstand van de naald van de glasveer op de buis *d* aan te geven. Dit werd bereikt door twee papierstrookjes met een daarop aangebracht streepje voor en achter, doch boven elkaar, tegen de buis *d* te plakken, en wel zóó, dat zich beide streepjes met de naald in hetzelfde vlak bevonden. Werd tot een dampspanningsbepaling overgegaan, dan werd om den fosformanometer een koperen bad met een gesmolten mengsel van KNO_3 en $NaNO_2$ geplaatst, waarin een roerder voortdurend op en neer werd bewogen. [2])

[1]) Journ. Chem. Soc. **99**, 1066 (1911).

[2]) Bij de vroegere voorloopige proeven werd een luchtbad gebruikt, waarbij echter tengevolge van de ongelijkmatige temperatuur geen nauwkeurige bepalingen verricht konden worden.

Voor de temperatuurmeting werden vervolgens in het bad een geijkt thermoelement en een geijkte zéér gevoelige weerstandsther-

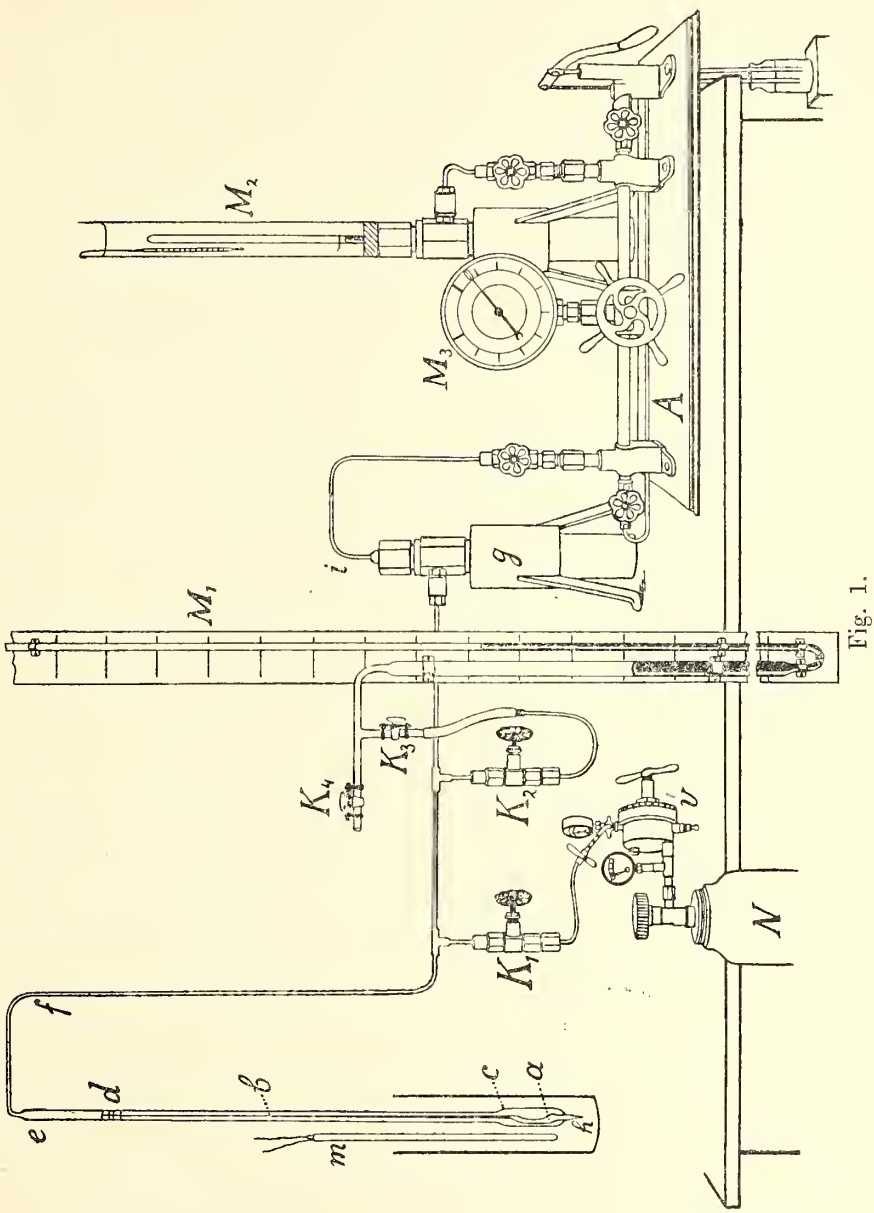


Fig. 1.

mometer geplaatst, zoodat de temperatuur op twee verschillende wijzen gemeten kon worden. Het bad werd omgeven door een wijderen asbest-cylinder, terwijl daaronder geplaatste branders voor een gelijkmatige verwarming zorgden.

Bij de bepaling van de dampspanningslijn van den vloeibaren

rooden fosfor werd het bad langzaam opgevoerd tot boven het smeltpunt van deze modificatie.

Bij deze verhitting moest, om de naald van den gasveermanometer te doen inspelen, de druk in de ruimte om dezen manometer voortdurend worden verhoogd. Aanvankelijk werd dit bereikt door, terwijl K_2 en K_3 geopend waren, langzaam door K_4 lucht toe te laten, doch daarna werd dit verkregen door, na K_4 gesloten te hebben, de buis tusschen het ventiel V en de kraan K_1 met CO_2 van hoogeren druk te vullen, en dan de kraan K_1 voorzichtig te openen. Daar de open manometer hoogstens een overdruk van ± 4 atmosfeeren kon aangeven, werd, wanneer deze druk was bereikt, K_2 gesloten, zoodat bij hoogeren druk alleen de gesloten luchtmanometer M_2 dienst deed. Op zijn beurt werd de luchtmanometer, bij drukkingen van circa 10 atmosferen afgesloten en de metaalmanometer M_3 afgelezen. Bij voorproeven was gebleken, dat de drie verschillende manometers voortreffelijk aan elkaar aansloten.

Was de roode fosfor gesmolten, dan werd de temperatuur eenigen tijd konstant gehouden, de naald precies in zijn nulstand gebracht en de druk op den luchtmanometer afgelezen. Vervolgens werd de temperatuur een weinig verhoogd of verlaagd; daarna weer op het zelfde punt ingesteld en de vorige manipulatie herhaald om een voorstelling van de nauwkeurigheid der methode te krijgen. Het resultaat was, dat de fout bij die hooge temperaturen en drukkingen minder dan 0.1 atm. bedroeg.

Op deze wijze konden wij de dampspanningslijn van den gesmolten rooden fosfor bepalen tot een temperatuur van 634°, en een druk van 58.6 atm., hetgeen inderdaad een zéér verrassend resultaat genoemd mag worden, want dat een buis van moeilijk smeltbaar glas van 2 cm. diameter en 2 mm. wanddikte bij een temperatuur van 634° een druk van 58 atmosferen kan weerstaan, werd door ons niet verwacht en wij hielden ons dan ook bij deze proeven op een geweldige explosie voorbereid, die echter gelukkig niet heeft plaats gehad. Dat het glas zelfs niet deformeerde werd hierdoor bewezen, dat na afloop van de proef de nulstand niet merkbaar veranderd bleek te zijn.

Deze dampspanningsbepalingen van den vloeibaren rooden fosfor hebben wij kunnen voortzetten tot ± 85° beneden het tripelpunt, dat gelegen is bij **589.5** en **43.1** atm. Wel zette de onderkoelde fosfor zich hierbij in den vasten rooden om, doch het gelukte de proef zóó te nemen, dat, niettegenstaande dit, de dampruimte, tijdens de proef, verzadigd aan den damp van de vloeistofphase bleef. De methode, die hierbij gevolgd werd, was deze, dat voor elke bepaling

de temperatuur werd opgevoerd boven het tripelpunt, en daarna zoo snel mogelijk tot een bepaalde temperatuur werd afgekoeld, welke temperatuur dan eenigen tijd konstant werd gehouden, totdat de dampspanning konstant geworden was. Zoo kon zelfs bij het laagste punt ± 504° nog gedurende 5 minuten een konstante dampspanning

TABEL I.

$C = 9.609$

$\left(\frac{Q}{R}\right)_{\text{gem.}} = 5031.4$

No. van den man.	p atm.	t	T	$T \ln p$	$\frac{Q}{R}$	$\Delta\left(\frac{Q}{R}\right)$	berek. p atm.
30	23.2	504	777	2443.0	5023.2	— 8.2	23.0
28	24.3	512	785	2504.5	5038.6	+ 7.2	24.5
27	31.9	545.5	818.5	2834.1	5030.9	— 0.5	31.9
30	32.4	548	821	2855.5	5033.5	+ 2.1	32.5
28	33.0	550	823	2877.6	5030.6	— 0.8	33.0
27	33.6	553	826	2902.9	5034.2	+ 2.8	33.7
28	34.5	555.5	828.5	2934.0	5027.0	— 4.4	34.4
28	35.4	559	832	2967.4	5027.3	— 4.3	35.3
30	35.5	560	833	2973.3	5030.9	— 0.5	35.5
28	35.9	562	835	2989.9	5033.7	+ 2.3	36.0
27	37.6	569	842	3054.0	5036.8	+ 5.4	37.8
28	38.8	574	847	3098.6	5040.2	+ 8.8	39.2
28	40.3	578	851	3145.6	5031.7	+ 0.3	40.3
30	41.1	581	854	3173.4	5032.8	+ 1.4	41.1
28	44.2	593	866	3281.1	5040.4	+ 9.0	44.7
30	47.0	602	875	3368.8	5039.1	+ 7.7	47.4
28	48.6	606.5	879.5	3415.6	5035.6	+ 4.2	48.8
28	49.0	608	881	3428.7	5036.9	+ 5.5	49.3
30	53.9	621	894	3564.5	5026.0	— 5.4	53.6
30	55.6	625.5	898.5	3610.3	5023.5	— 7.9	55.2
30	56.5	627.5	900.5	3632.7	5020.2	— 11.2	55.9
30	57.7	632	905	3669.9	5026.3	— 5.1	57.4
30	58.6	634	907	3692.2	5023.3	— 8.1	58.1

worden waargenomen. Bij voortzetting van de proef trad vrij plotseling een daling op, hetgeen er op wees, dat op dat moment de vloeistofphase was verdwenen en geheel in den vasten rooden fosfor was omgezet.

Dat deze dampspanningen onder het tripelpunt inderdaad betrekking hebben op den verzadigden damp, kon hierdoor worden aangetoond, dat toen, na de bepaling van de dampspanning bij 550° b.v. niet eerst tot boven de tripelpuntstemperatuur werd verhit, maar direct tot de temperatuur 562° werd opgewarmd, bij deze laatste temperatuur een dampspanning werd waargenomen, die volkomen in de gevonden dampspanningslijn paste. Na deze bepaling bij 562° werd direct verhit tot 574° en ook de bij deze temperatuur waargenomen dampspanning lag op de reeds gevonden lijn.

Hieruit volgt dus, dat de damp bij 562° en 574° nog verzadigd was aan den damp van den vloeibaren rooden fosfor, zoodat het volkomen zeker is, dat dit even van te voren en wel bij de lagere temperatuur 550° ook het geval geweest moet zijn.

In de hier voorgaande tabel I zijn de resultaten van de dampspanningsbepalingen van den vloeibaren rooden fosfor weergegeven. In de eerste kolom vindt men het nummer van den manometer, en in de tweede kolom de temperatuur, terwijl in de derde kolom de druk in atmosferen is aangegeven.

In de PT voorstelling Fig. 2 zijn deze resultaten door de lijn *cnd* grafisch voorgesteld, waaruit volgt, dat de verschillende waarnemingen een zéér regelmatige kromme opleveren. Slechts op één na het laagste punt bij 512° ligt te laag.

Het punt n is het punt, waar de dampspanningslijn van den vasten rooden fosfor *mn* (waarover later) de dampspanningslijn van den vloeibaren rooden fosfor snijdt, dus het tripelpunt van den rooden fosfor.

Wanneer de verdampingswarmte geen temperatuurfunctie is, levert de dampspanningsformule

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

bij integratie de uitdrukking

$$\ln p = -\frac{Q}{RT} + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

of

$$T \ln p = -\frac{Q}{R} + CT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waaruit volgt, dat $T \ln p$, als functie van T voorgesteld, een rechte lijn zal opleveren.

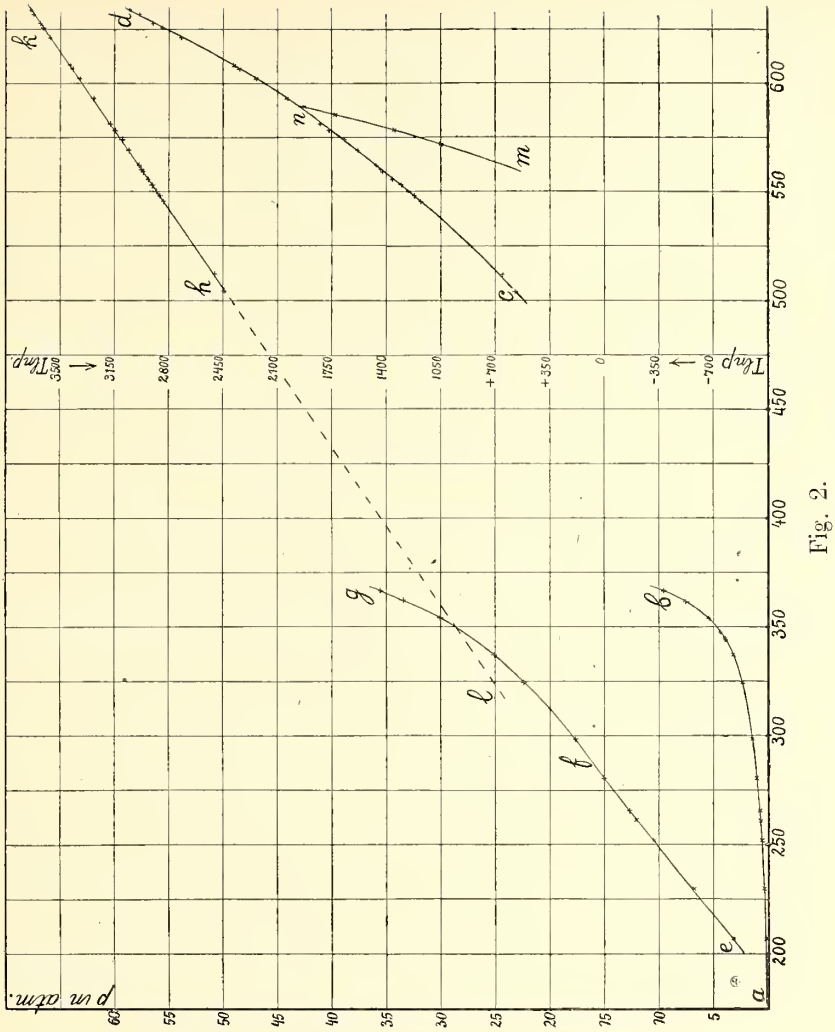


Fig. 2.

Het was nu interessant om na te gaan, wat men hier vindt, wanneer *Thp* als functie van *T* wordt uitgezet.

De op deze wijze verkregen punten lagen zóó nabij op een rechte lijn, dat het mogelijk was bijna alle punten op dezelfde rechte te vereenigen, zooals dan ook de lijn *hk* laat zien, als bewijs dus, dat de verdampingswarmte in het onderzochte temperatuur-traject praktisch geen temperatuurfunctie is.

Dit heeft nu het voordeel, dat men de konstante *C* op eenvoudige wijze grafisch bepalen kan. Daartoe trekt men de lijn zoodanig, dat zooveel mogelijk punten op dezen lijn liggen en de andere, die er van afwijken, regelmatig links en rechts daarvan gelegen zijn. In dit geval zal dan de tangens van den hoek α, dien deze lijn met de

temperatuuras maakt, de konstante opleveren. Dit ziet men op de volgende wijze onmiddellijk in.

Voor twee verschillende punten op deze lijn krijgt men n.l.

$$T_1 ln p_1 = -\frac{Q}{R} + CT_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

en

$$T_2 ln p_2 = -\frac{Q}{R} + CT_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

dus

$$C = \frac{T_2 ln p_2 - T_1 ln p_1}{T_2 - T_1} = tg\alpha$$

of

$$C = \frac{2{,}3025(T_2 log p_2 - T_1 log p_1)}{T_2 - T_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Op deze wijze is nu de konstante C bepaald. Berekent men met deze waarde van C uit de verschillende waarnemingen de grootheid $\frac{Q}{R}$, dan krijgt men de getallen die in de 6de kolom van

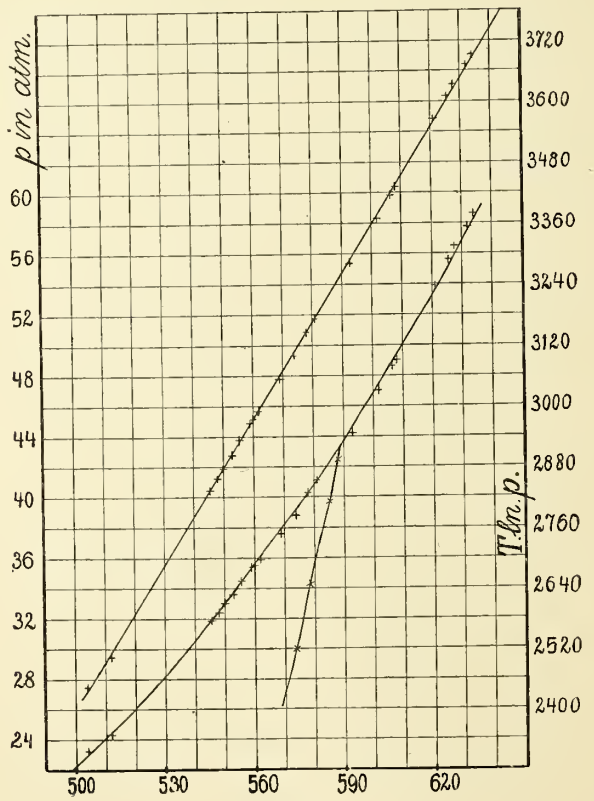


Fig. 3.

de tabel I, staan. Hiernit volgt als gemiddelde waarde voor Q 9,96 K.Cal.

In verband met de afwijkingen, die de verschillende waarden van $\frac{Q}{R}$ van de gemiddelde waarde 5031,4 oplevert (zie kolom 7) laat zich verwachten, dat bovenstaande waarde voor de verdampingswarmte vrij nauwkeurig is. In de laatste kolom is ten slotte aangegeven de berekende druk bij gebruikmaking van de boven de tabel geplaatste waarden voor C en $\frac{Q}{R}$.

Om het gevondene beter grafisch te kunnen overzien zijn de hier besproken lijnen nog eens afzonderlijk weergeven in Fig. 3. p. 1152. De bovenste lijn geeft hier weer aan T en p als functie van T.

3. *Bepaling van de dampspanningslijn van vloeibaren witten fosfor.*

Waren de bezwaren bij de vorige proeven groot, omdat vele der glasveermanometers reeds sprongen, vóórdat het tripelpunt van den rooden fosfor was bereikt, bij de hier volgende proeven waren de bezwaren zóó groot, dat zij bijna onoverkomelijk schenen.

Het spreekt van zelf, dat de bepaling van de dampspanning van den witten fosfor bij temperaturen, waarbij de omzetting in vasten rooden fosfor nog langzaam verloopt, met weinig moeilijkheden gepaard gaat. Tot 312° was deze lijn dan ook reeds door JOLIBOIS[1]) met vrij groote nauwkeurigheid vastgelegd.

Voor het doel, dat door ons werd beoogd, was het echter noodzakelijk deze proeven zoo ver mogelijk tot hoogere temperaturen voort te zetten en hierbij doen zich verschillende groote bezwaren voor. In de eerste plaats begint de gesmolten witte fosfor van af ± 280° bij stijging van de temperatuur snel in den vasten rooden om te zetten, waardoor in betrekkelijk korten tijd de vloeistofphase is verdwenen en de heerschende dampspanning dus niet meer met de dampspanning van de vloeistofphase bij die temperatuur overeenkomt.

Om bij hoogere temperaturen punten van de dampspanningslijn van den vloeibaren witten fosfor te vinden, is men dus genoodzaakt den glasveermanometer zoo snel mogelijk tot een bepaalde temperatuur te verhitten, en dan de temperatuur eenigen tijd konstant te houden.

Volgens deze methode is het ons inderdaad gelukt met den glasveermanometer eenige punten bij hoogere temperaturen te bepalen, doch bij het meerendeel van de proeven brak de glasveer, vóórdat de gewenschte temperatuur was bereikt. Deze omstandigheid was

[1]) Thèses Paris 1910.

daaraan toe te schrijven, dat het bij snelle opwarming dikwijls voorkomt, dat een gedeelte van den vloeibaren witten fosfor ingesloten wordt door een wand van rooden fosfor. Is nu de spanning in de ruimte daar buiten lager geworden dan de spanning van den ingesloten vloeibaren fosfor, dan breekt bij een zeker drukverschil de wand van rooden fosfor door, en de plotselinge drukverhooging, daardoor ontstaan, doet den glasveermanometer springen.

Daar alle pogingen om deze insluiting van den vloeibaren fosfor te voorkomen faalden en, op enkele uitzonderingen na, de proeven door deze omstandigheid mislukten, hebben wij tenslotte getracht ons doel langs anderen weg te bereiken, hetgeen ook werkelijk is gelukt. In plaats van de statische methode hebben wij n. l. de dynamische methode ingevoerd, en wel volgens SMITH [1]). De moeilijkheid hierbij was echter een geschikte vloeistof te vinden, d. w. z. een vloeistof met een betrekkelijk laag smeltpunt, hoog kookpunt (± 360°) en daarbij indifferent t. o. v. den fosfor. Wij zijn er in geslaagd zoo'n vloeistof te vinden, en daaraan is dan ook ten slotte het slagen van onze pogingen in die richting te danken. Deze vloeistof is gesmolten stearinekaarsenmateriaal, of een mengsel van stearinezuur en palmitinezuur. In plaats van den glasveermanometer werd nu aan den toestel Fig. 1 verbonden, het apparaatje, dat in Fig. 4 is aangegeven. Dit apparaatje bestaat uit een buis *a*, waarin zich bevindt een vaatje *c* met naar beneden omgebogen, en over een gedeelte sterk verwijde buis *c'*, eindigende in een kapillair, die in een klein wijder buisje is geplaatst. Dit toestelletje, waarvan het vaatje *c* witten fosfor bevat, is geheel ondergedompeld in het mengsel van stearineznur en palmitinezuur en in dezelfde vloeistofkolom, op de hoogte van *c* bevindt zich het uiteinde van de van onder toegesmolten glazen buis *b*, waarin een thermoelement is gebracht. De buis *a*, die dit alles bevat, is met een caoutchouc kurk luchtdicht bevestigd in het wijdere vat *d*, dat eveneens van hetzelfde vetzuurmengsel is voorzien, en waarvan de zijbuis *e* dienst doet om de lucht in *d* eenigszins te kunnen samenpersen en het kookpunt van het mengsel, zoo dit noodig is, te verhoogen. Door middel van deze inrichting was het nu mogelijk het kookpunt van den

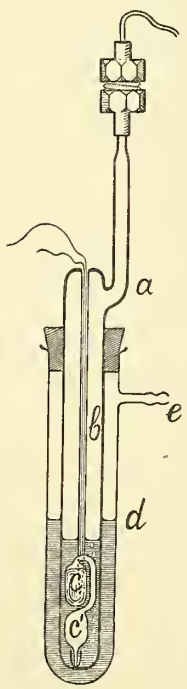


Fig. 4.

[1]) Americ. Chem. Soc 32, 897 (1910).

vloeibaren fosfor onder verschillende drukkingen te bepalen, en op deze wijze hebben wij dan ook de leemten aangevuld, die bij toepassing van de statische methode nog waren blijven bestaan. Het verschijnsel van insluiting van vloeibaren fosfor door vasten rooden deed zich ook bij deze methode van werken dikwijls voor met dit gevolg, dat, wanneer de wand van rooden fosfor brak, een heftig koken van de vrijkomende vloeistof optrad, waarbij dikwijls een deel van den inhoud uit het vaatje *c* naar buiten werd geslingerd.

Hoe goed deze dynamische methode zich ook liet toepassen, de omzettingssnelheid van den witten fosfor wordt boven 360° zóó groot, dat 366,4° de hoogste temperatuur was waarbij nog betrouwbare metingen konden worden verricht.

Het resultaat van het statische en dynamische onderzoek is in de volgende tabel II saamgevat, terwijl de resultaten van het statisch onderzoek van Jolibois door tabel III zijn weergegeven.

TABEL II.

Methode	No. van den man.	p atm.	t	T	$Tlnp$
dyn.	65	0.039	169.0	442.0	— 1433.9
„	65	0.070	181.3	454.3	— 1208.1
„	65	0.182	206.9	479.9	— 817.6
„	65	0.320	229.8	502.8	— 572.9
„	65	0.542	252.0	525.0	— 321.6
„	65	0.686	261.4	534.4	— 201.4
„	65	0.737	265.5	538.5	— 164.3
stat. en	dyn.	1.—	280.5	553.5	0.0
„	36	1.38	298.6	571.6	+ 184.9
„	35	2.36	324.5	597.5	+ 513.0
„	35	3.18	337.1	610.1	705.8
„	36	3.90	344.9	617.9	840.9
dyn.	54	3.94	343.9	616.9	845.8
„	59	4.38	347.5	620.5	916.5
„	60	5.39	353.9	626.9	1056.0
stat.	31	7.60	362.5	635.5	1291.8
dyn.	56	9.56	366.4	639.4	1443.5

TABEL III.

p atm.	t	T	$Tlnp$
0.017	145	418	— 1703.1
0.064	173	446	— 1226.0
0.093	184	457	— 1085.4
0.124	192	465	— 970.7
0.157	200	473	— 875.7
0.178	205	478	— 825.0
0.253	219	492	— 676.2
0.366	235	508	— 510.6
0.418	239	512	— 446.6
0.464	244	517	— 397.0
0.499	247	520	— 361.4
0.543	250	523	— 319.4
0.591	254	527	— 277.2
0.633	257	530	— 242.2
0.675	259	532	— 209.1
0.705	262	535	— 187.0
0.797	268	541	— 122.7
0.850	273	546	— 88.7
0.925	275	548	— 42.7
0.990	279	552	— 5.5
1.034	281	554	+ 18.5
1.071	283	556	+ 38.1
1.122	285	558	+ 64.2
1.329	295	568	+ 161.5
1.437	299	572	+ 207.4
1.650	307	580	+ 290.4
1.817	312	585	+ 349.3

Grafisch voorgesteld krijgt men de lijn ab Fig, 2. Zooals de lijn ab laat zien, zijn de hoogere temperaturen het interessantst, want uit de dampspanningen bij die temperaturen gevonden, volgt eerst ten duidelijkste, dat de dampspanningslijn van vloeibaren witten

fosfor *niet* het verlengde van de dampspanningslijn van vloeibaren rooden fosfor zijn kan.

Dit volgt echter nog duidelijker uit de lijn *efg*, die *Thp* als functie van T aangeeft.

In tegenstelling met de lijn *hk* is deze lijn *niet* recht doch vertoont bij hoogere temperaturen een steeds sterkere stijging. De verdampingswarmte is dus hier wel degelijk een duidelijke temperatuurfunctie, die wij de volgende keer zullen bespreken. Het meest overtuigende bewijs van het niet bij elkaar behooren der dampspanningslijnen *ab* en *cd* is nu dit, dat, wanneer men de lijn *kh* naar lagere temperaturen verlengt, deze de lijn *efg* onder vrij grooten hoek snijdt, waardoor nog beter dan uit de lijnen *ab* en *cd* blijkt, dat men hier evenals bij het stelsel *Cyaan* met twee verschillende krommen te doen heeft. Om duidelijker het regelmatige verloop van de dampspanningslijn *ab* te doen uitkomen, is deze, evenals de kromme voor *Thp* nog eens afzonderlijk in Fig. 5 aangegeven. In deze figuur zijn ook de door Jolibois bepaalde punten opgenomen, die,

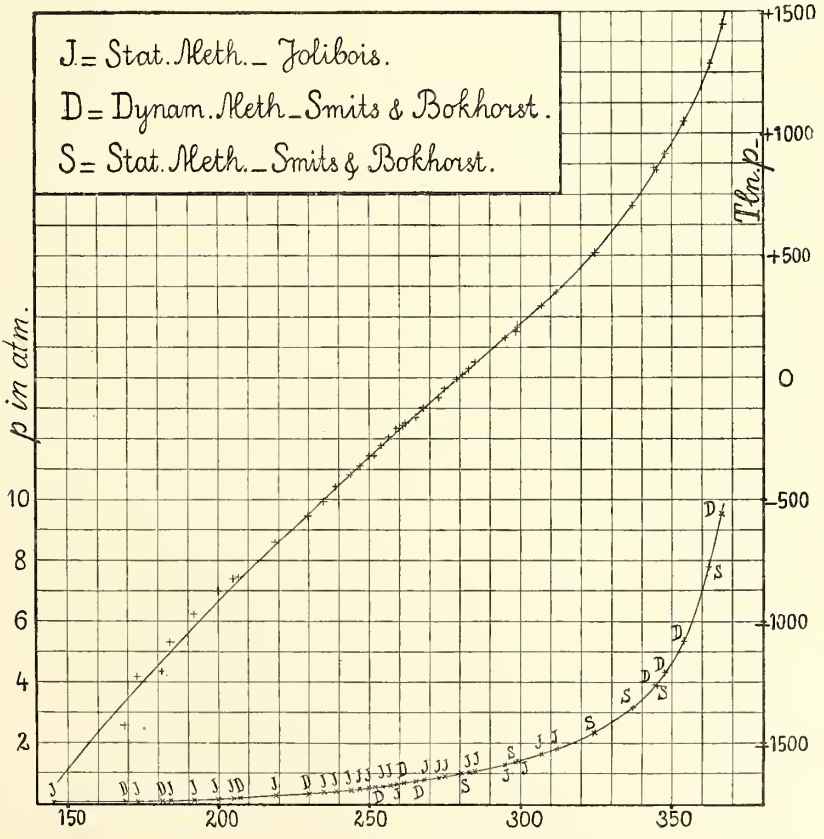


Fig. 5.

zooals ook uit de tabel volgt, het onderzoek slechts tot 312° heeft voortgezet.

In een volgende mededeeling zullen wij aan de hier vermelde resultaten nog eenige theoretische beschouwingen vastknoopen, en tevens de dampspanningslijnen der vaste modificatie bespreken, die ook reeds voor eenigen tijd door ons nauwkeurig bepaald zijn.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.
Amsterdam, 27 Maart 1914.

Natuurkunde. — De Heer J. P. KUENEN biedt eene mededeeling aan: *„De diffusie-coëfficient van gassen en de wrijvingscoëfficient van gasmengsels."*

In een vorige mededeeling [1]) over den diffusiecoëfficient D van gassen werd aangetoond, dat de tegenspraak tusschen de theorie van O. E. MEYER aan de eene zijde en die van MAXWELL-STEFAN-LANGEVIN aan de andere zijde grootendeels kan worden opgeheven door in de eerstgenoemde de *persistentie* der moleculaire beweging in rekening te brengen. Daardoor wordt n.l. verkregen, dat de grenswaarden voor de beide componenten, dus voor $n_1 = 0$ en voor $n_2 = 0$, aan elkaar gelijk worden, zoodat D in veel geringer mate van de samenstelling van het mengsel afhankelijk wordt dan volgens de onvolledige theorie, terwijl de tweede genoemde theorie een D oplevert, die geheel onafhankelijk van de samenstelling is; ook de waarnemingen geven slechts een geringe afhankelijkheid.

Om de gegeven theorie nader met de waarneming te vergelijken heb ik de waarde van D voor twee bepaalde gevallen, n.l. van koolzuur—waterstof en argon—helium, welke wegens het groote verschil tusschen de beide moleculaire massa's voor de toetsing bijzonder geschikt schijnen, uitgerekend. Daarbij was het noodig de formules nog een wijziging te doen ondergaan, om den invloed der wederzijdsche aantrekking der moleculen daarin op te nemen, welke, zooals bekend is, met succes tot verklaring van den temperatuurinvloed bij de viscositeit is te hulp geroepen: bij het theoretische onderzoek in de vorige mededeeling moest de genoemde factor buiten rekening blijven, daar dit in de theorie van STEFAN eveneens het geval is.

Met de bekende formuleering van SUTHERLAND door middel van een factor $\left(1 + \frac{C}{T}\right)$ worden dan de formules voor 0° ($T = 273$)

[1]) J. P. KUENEN, Verslagen 21 p. 1088. Jan. 1913.

$$l_1 = 1 : \left\{ \sqrt{2}\, n_1 \pi s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) + n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) \right\}$$

$$l_2 = 1 : \left\{ \sqrt{2}\, n_2 \pi s_2^2 \left(1 + \frac{C_2}{273}\right) + n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) \right\}$$

$$f_1 = 1 : \left\{ 1 - \sqrt{2}\, n_1 \pi s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) l_1 \times 0.406 - \right.$$

$$\left. - n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_1 \frac{m_1 - 0.188 m_2}{m_1+m_2} \right\}$$

$$f_2 = 1 : \left\{ 1 - \sqrt{2}\, n_2 \pi s_2^2 \left(1 + \frac{C_2}{273}\right) l_2 \times 0.406 - \right.$$

$$\left. - n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_2 \frac{m_2 - 0.188 m_1}{m_1+m_2} \right\}$$

$$D = \frac{1}{3n} (n_2 u_1 l_1 f_1 + n_1 u_2 l_2 f_2) .$$

Misschien zou in de laatste formule de coëfficient $\frac{1}{3}$ door een eenigszins anderen vervangen kunnen worden, maar de hierin gelegen onzekerheid heeft op het resultaat geen invloed van groote beteekenis.

Een moeilijkheid bij de berekening levert de konstante C_{12}, welke een maat is voor de aantrekking der ongelijksoortige moleculen. Uit de proeven over de viscositeit van mengsels is gebleken, dat men den invloed van de temperatuur ook daar, evenals bij zuivere stoffen, met behulp van een factor $\left(1 + \frac{C}{T}\right)$ kan voorstellen. De hierin voorkomende konstante is echter niet de C_{12} in bovenstaande formules; immers in de viscositeit van het mengsel speelt niet alleen de aantrekking der ongelijksoortige moleculen, maar ook die der gelijksoortige een rol. Indien de waarnemingen door een strenge theoretische formule konden worden weergegeven, zou men de verschillende momenten kunnen scheiden en dus de gevraagde C_{12} vinden. Daar dit evenwel niet het geval is, moet men zich met een schatting tevreden stellen; het scheen mij het eenvoudigst voor C_{12} de waarde te nemen, welke voor het mengsel van het gehalte 1 : 1 als geheel beschouwd, geldt: een kleine verandering van C_{12} brengt gelukkig ook geen groote verandering in de uitkomst met zich.

Voor het mengsel van gelijke hoeveelheden CO_2 en H_2 ($n_1 = n_2 = \frac{1}{2}n$) heb ik uit de proeven van BREITENBACH [1]) op die wijze afgeleid

[1]) P. BREITENBACH, Wied Ann. 67, p. 803, 1899.

$C_{12} = 116.2$. Voor de berekening van s_1 en s_2 werd uitgegaan van de viscositeiten van CO_2 en H_2 bij 0°; de gebruikte formule luidt:

$$\eta = 0.44\, d\, u\, l \frac{1}{1 + \frac{C}{273}} = \frac{0.44\, d\, u}{\sqrt{2}\, n\, \pi s^2 \left(1 + \frac{C}{273}\right)},$$

waarin $n = 2.76 \times 10^{19}$ werd genomen en verder

	d	u	η_0	C
koolzuur	0.00197	36250	0.0001388	239.7
waterstof	0.0008987	169200	0.0000841	87
mengsel	1 : 1		0.0001423	116.2

Gevonden werd $s_1 = 3.136 \times 10^{-8}$ en $s_2 = 2.217 \times 10^{-8}$, waaruit:

$$\sigma = \tfrac{1}{2}(s_1 + s_2) = 2.676 \times 10^{-8}.$$

Voor $n_1 = n_2 = \tfrac{1}{2} n$ wordt $D_{1/2} = 0.453$, terwijl de grenswaarden voor zuiver CO_2 en H_2 worden: $D_1 = D_2 = 0.551$. De waarneming heeft geleverd $D = 0.53$.

De overeenstemming met de waarneming is voldoende te noemen. Het verschil tusschen D_{12} en D_1 of D_2, waarover in de vorige mededeeling werd gesproken, is vrij groot: waarschijnlijk ligt dit, zooals werd opgemerkt, aan de gebreken der rekenwijze, die in de met gemiddelden werkende theorie gevolgd wordt.

Voor Argon en Helium gelden de volgende konstanten: [1])

	d	u	η_0	C
Argon	0.001781	38080	0.0002119	164.1
Helium	0.0001784	120400	0.0001819	80.3
Mengsel	3 : 2		0.0002207	
„	1 : 1		0.0002203	105

waarnit:

$s_1 = 2.674 \times 10^{-8}$ $s_2 = 1.775 \times 10^{-8}$ dus $\sigma = 2.224 \times 10^{-8}$ en

$$D_{1/2} = 0.535 \quad D_1 = D_2 = 0\text{-}597 \quad D\,(\text{waarg.}) = 0.70\ [2]).$$

De overeenstemming met de waarneming is hier minder goed dan in het eerste geval; daarbij worde opgemerkt, dat de formule van Stefan, eventueel gecorrigeerd voor de moleculaire aantrekking, zooals in de vorige mededeeling bleek, een resultaat geven zou, dat met het onze vrij wel overeenstemt, en dus evenmin de experimenteele uitkomst zou kunnen opleveren.

---

[1]) K. Schmitt, Ann. d. Phys. (4) 30, p. 393, 1909.

[2]) R. Schmidt. Ann. d. Phys. (4) 14 p. 801. 1904. A. Lonius ib. 29 p. 664 1909.

Een vraag, die zich nu voordoet, is deze, of de gegeven theorie in staat is rekenschap te geven van de viscositeit van gasmengsels, in het bijzonder van het interessante feit, dat bijv. voor de gekozen combinaties een maximum in de viscositeit voorkomt. Om voor de gevraagde grootheid een formule op te kunnen stellen, is het noodig vooraf het geval van een enkelvoudige stof te beschouwen. De coëfficient 0.44 in de boven gebruikte formule voor η ontstaat uit het product van den factor 0.35, die wordt verkregen, wanneer de persistentie buiten beschouwing blijft, en een persistentie-factor $\frac{1}{1-\frac{1}{2}\vartheta}$, waar $\vartheta=0.406$ de persistentie voorstelt.

De coëfficient $^1/_2$, die hier in den noemer voorkomt en die in den persistentiefactor van de diffusie ontbreekt, kan op de volgende wijze gerechtvaardigd worden[1]). Wanneer men een molecuul van het oogenblik af, dat het botst, op zijn weg volgt, zoo vindt men, dat het gemiddeld genomen in de richting der beweging niet een afstand l aflegt, voordat zijn snelheid in de bewegingsrichting uitgeput is en dus alle richtingen even waarschijnlijk worden, maar een afstand

$$l + l\vartheta + l\vartheta^2 + \ldots = \frac{l}{1-\vartheta}.$$

Bij de wrijving komt het echter op het vervoer van bewegingsmoment aan: men kan eenerzijds niet aannemen, dat het moment van een molecuul bij iedere botsing plotseling de waarde aanneemt, die behoort bij het punt, waar de botsing plaats vindt: ware dat het geval, zoo zou de persistentie op de wrijving geen invloed uitoefenen en dus buiten rekening moeten worden gelaten. Omgekeerd mag men ook niet aannemen, dat het molecuul zijn moment behoudt tot het oogenblik, waarop het zijn beweging in de bewegingsrichting verloren heeft, en dan eerst, wat het bedoelde moment betreft, met de omgevende moleculen in evenwicht komt. Veel aannemelijker is is het, dat bij iedere botsing het excesmoment over de beide moleculen gelijkelijk verdeeld wordt. In deze onderstelling wordt de persistentiefactor blijkbaar door de reeks

$$1 + \frac{1}{2}\vartheta + \frac{1}{4}\vartheta^2 + \ldots = \frac{1}{1-\frac{1}{2}\vartheta}$$

voorgesteld, waarmede dus bovengenoemde uitdrukking van Jeans verkregen wordt.

Indien wij nu dit beginsel op een mengsel gaan toepassen, zoo

[1]) J. H. Jeans. Theory of gases p. 249—250 1904.

ligt de onderstelling voor de hand, dat bij de botsingen tusschen ongelijke moleculen de persistentie ϑ niet met den factor $^1/_2$, maar met de massaverhouding $\frac{m_1}{m_1+m_2}$ resp. $\frac{m_2}{m_1+m_2}$ vermenigvuldigd moet worden. De berekening is niet streng te maken, maar een bij benadering juiste waarde zal wel worden verkregen door in de bovenstaande formules voor den persistentiefactor f den eersten term in den noemer, die op botsingen tusschen gelijke deeltjes betrekking heeft, den factor $^1/_2$ toe te kennen, en den tweeden term, die van de ongelijksoortige botsingen afhankelijk is, met de genoemde massaverhouding te vermenigvuldigen. Op deze wijze nemen de persistentiefactoren f', die bij de viscositeit te pas komen, den volgenden vorm aan:

$$f'_1 = 1 : \left\{ 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\, n_1 \pi s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) l_1 \times 0.406 - \right.$$

$$\left. - \frac{m_1}{m_1+m_2} \times n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_1 \frac{m_1 - 0.188\, m_2}{m_1+m_2} \right\}$$

$$f'_2 = 1 : \left\{ 1 - \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\, n_2 \pi s_2^2 \left(1 + \frac{C_2}{273}\right) l_2 \times 0.406 - \right.$$

$$\left. - \frac{m_2}{m_1+m_2} \times n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_2 \frac{m_2 - 0.188 m_1}{m_1+m_2} \right\},$$

terwijl de formule voor de viscositeit van het mengsel wordt:

$$\eta = 0.35 \frac{n_1}{n} d_1 u_1 l_1 f'_1 + 0\ 35 \frac{n_2}{n} d_2 u_2 l_2 f'_2 .$$

Voor CO_2 en H_2 met $n_1 = n_2 = \frac{1}{2} n$ geeft de berekening $\eta = 0.0001482$.

De theorie levert dus inderdaad een maximum in de viscositeit, in overeenstemming met de waarneming, wat tot nog toe theoretisch niet verklaard was. Het maximum der waarneming ligt bij 70% CO_2 en is iets minder hoog, n.l. ongeveer 0.000144, maar een nauwkeuriger overeenstemming was niet te verwachten.

Voor Argon en Helium vindt men

voor het mengsel 3 : 2 $\eta = 0.0002294$

„ „ „ 1 : 1 $\eta = 0.0002321$.

De proefneming geeft een maximum in de buurt van het eerstgenoemde mengsel met $\eta = 0.0002207$; ook hier levert dus de theorie een te hooge waarde. Terwijl dus een overeenkomst in de getallen ontbreekt, is door het bovenstaande aangetoond, dat de gewone gastheorie, die de moleculen als elkander aantrekkende elastische bollen beschouwt, ongedwongen het bestaan van een maximum in de viscositeit der genoemde mengsels kan verklaren.

Mikrobiologie. — De Heer M. W. Beijerinck biedt eene mededeeling aan: *„Over het nitraatferment en over physiologische soortvorming"*.

Het is een welbekend feit, dat zoowel in grond als in vloeistoffen, waarin zeer vele individuen van het nitraatferment reeds aanwezig zijn, betrekkelijk groote hoeveelheden van organische stoffen kunnen voorkomen zonder dat deze de nitratatie, dat is de oxydatie van nitrieten tot nitraten door het ferment verhinderen.

Aan den anderen kant staat het vast, dat bij de nitratatieproeven, waarbij het nitraatferment aanvankelijk slechts door enkele weinige kiemen vertegenwoordigd is en om een merkbare werking uit te oefenen, eerst groeien en zich vermeerderen moet, reeds uiterst kleine hoeveelheden van organische stoffen de proeven volkomen doen mislukken: het nitriet blijft onveranderd in de kultuurmediën voortbestaan.

Tegenwoordig verklaart men deze laatste omstandigheid, door aan te nemen dat het nitraatferment alleen dan groeien en zich vermeerderen kan, wanneer in water oplosbare organische stoffen in den kultuurbodem geheel of bijna geheel ontbreken.

Mijn eigen onderzoekingen hebben mij echter tot een geheel andere ervaring gebracht, namelijk deze, dat het nitraatferment juist met groote gemakkelijkheid van de meest verschillende oplosbare organische stoffen leven en zich vermeerderen kan, maar daarbij, *dat is bij het groeien ten koste van organisch voedsel*, het vermogen om nitrieten tot nitraten te oxydeeren zeer spoedig geheel verliest, waarbij het in een schijnbaar gewone saprophytische bakterie verandert.

Deze verandering kan *physiologische soortvorming*, de twee toestanden, waarin het nitraatferment dientengevolge voorkomt kunnen de *oligotrophe* en de *polytrophe* toestand genoemd worden.

Verder is nog gebleken, dat aan den polytrophen vorm, door de gewone laboratoriumsproeven, waarbij deze vorm, bij afwezigheid van oplosbare organische stoffen, met een verdunde nitrietoplossing in aanraking gehouden wordt, het vermogen om nitrieten te oxydeeren niet kan worden teruggegeven, zelfs niet in een tijdsverloop van 10 jaren.

Hieruit vloeit, wat betreft het verloop van het nitratatieproces in den akkergrond het volgende voort.

Bij aanwezigheid van veel organische stof in den bodem zal deze niet alleen door andere bakteriënsoorten behoeven geoxydeerd en vernietigd te worden om de werkzaamheid van de nitraatkiemen mogelijk te maken, maar dit zal ook kunnen geschieden door een deel der nitraatkiemen zelve, die daarbij wel is waar verloren gaan,

omdat zij in den polytrophen vorm veranderen, maar in den grond zullen altijd plaatsen zijn, waar geen aanmerkelijke hoeveelheid organische stof aanwezig is en waar onveranderde, oligotrophe nitraatkiemen voorkomen, die, na de vernietiging van de organische stof zich kunnen vermeerderen en werken en den bodem weder met een nieuwe nitrateerende flora bevolken.

Het in reinkultuur brengen van het nitraatferment in den nitrateerenden of oligotrophen toestand is moeielijk. Men slaagt daarin het beste op de volgende wijze. Eerst wordt een ruwe nitratatie vervaardigd, door tuingrond of akkeraarde te brengen in een vloeistof van de samenstelling: leidingswater 100, natriumnitriet 0,05 à 0,1, bikaliumfosfaat 0,01 en te kultiveeren bij 30° C.

Na omstreeks een of twee weken heeft zich het in het infektiemateriaal aanwezige nitraatferment sterk vermeerderd en al het nitriet kan in nitraat zijn omgezet. Nu wordt een weinig dezer nitratatie, met water sterk verdund, uitgezaaid op een kultuurplaat van de samenstelling: leidingswater 100, *goed uitgeloogde* agar 2, natriumnitriet 0,05, kaliumfosfaat 0,01 en weer gekultiveerd bij 30° C. Daar het nitraatferment en de overige zich in de ruwe nitratatie ophoopende mikroben de agar niet aantasten, blijft ook na hun ontwikkeling het gehalte aan oplosbaar organisch voedsel in deze kultuurplaat zeer gering. Het nitraatferment kan daarop groeien zonder het nitrateerend vermogen te verliezen en vormt daarbij zeer kleine koloniën van omstreeks $^1/_2$ à 1 m.m. in doorsnede, die als zeer doorzichtige, glasachtige plaatjes moeielijk op de agar zichtbaar, bij een grooter watergehalte dendritisch of medusaachtig vertakt, bij een geringer watergehalte van de agar daarentegen meer rond of gekarteld zijn. Zij moeten, zal de reinkultuur slagen, op zoo grooten afstand van elkander gelegen zijn, dat zij geen andere koloniën aanraken en afzonderlijk kunnen onderzocht worden, waarvan het gevolg is, dat hun aantal op de voor de reinkultuur bestemde kultuurplaten slechts betrekkelijk gering, de tegenwerking van de niet geheel verwijderde oplosbare organische stoffen groot en hun nitrateerend vermogen zwak zal zijn. De proefneming duurt daardoor lang, namelijk twee à drie weken of langer. Het verkrijgen van reinkulturen van het nitraatferment op kiezelplaten is veel moeielijker dan op goed uitgewasschen agar, hoezeer de nitratatie juist op het kiezelzuur bijzonder gemakkelijk plaats heeft.

Sommige andere in de ruwe nitratatie toevallig voorkomende bakteriënsoorten kunnen op den genoemden agar-kultuurbodem koloniën voortbrengen, veel gelijkende op die van het nitraatferment. Die soorten, welke zich in de ruwe nitratatie

niet of weinig vermeerderen, laten zich op de platen herkennen aan hun betrekkelijke zeldzaamheid. Maar er bestaat een soort, namelijk de denitrificerende, sporenvormende *Bacillus nitroxus*, die zich in de nitrateerende kultuurvloeistoffen zeer sterk vermeerderen kan en bij scheiding tot moeielijkheden aanleiding geeft. Hierbij komt echter de „physiologische soortvorming" te hulp, dat is de eigenschap van het nitraatferment om op bouillon of peptonagar zeer karakteristieke, niet meer nitrateerende koloniën voort te brengen. Het ferment vormt daarop namelijk vrij uitgebreide, dunne, aanvankelijk droge, platte, witte koloniën, die eerst later dikker, slijmig en nat worden en uiterst gemakkelijk te onderscheiden zijn van de kleine, gewone, halfbolvormige, natte *Nitroxus*-koloniën. Op de nitrateerende kultuurplaten ontwikkelen zich verder de koloniën van *Bacillus oligocarbophilus*, die onmiddellijk aan hun witte kleur en papierachtig uiterlijk kenbaar zijn en waarop ik later nog terug kom, alsmede de koloniën eener zeer karakteristieke, op *Actinomyces* gelijkende, maar in werkelijkheid met *B. oligocarbophilus* naverwante soort. In het geheel is het dus een viertal soorten, die voor de ruwe nitraties als werkelijk kenmerkend moeten worden beschouwd, omdat zij bij herhaald overenten nooit verdwijnen, terwijl de vele andere soorten, die nu en dan daaruit worden verkregen, slechts accidenteele bewoners zijn en bij voortgezet overenten geheel door het genoemde viertal kunnen verdrongen worden.

Houdt men de reinkulturen van het nitraatferment bij overenting voortdurend in aanraking met de genoemde nitrietoplossing, of op de aan oplosbare stoffen arme nitrietagar, dan blijft het vermogen om nitrieten tot nitraten te oxydeeren daarin onveranderd voortbestaan, waarschijnlijk onbegrensd lang. In dit geval blijft het ferment derhalve oligotroph of oligophaag. Mikroskopisch maakt het eerst den indruk van een kleinen mikrokok, maar in werkelijkheid bestaat het uit zeer korte staafjes van 0.2 bij omstreeks 1 μ, die *in den nitrateerenden toestand altijd onbewegelijk* schijnen te zijn.

Brengt men het nitrateerende ferment over op vaste kultuurbodems, of in kultuurvloeistoffen, die rijker zijn aan organisch voedsel, bij voorbeeld op bouillonagar of op agar opgelost in water met $^1/_{20}$ procent pepton, dan gaat het, gelijk gezegd, krachtig groeien en vormt koloniën van het boven beschreven karakter, *waarin het altijd mogelijk is enkele weinige zich bewegende bakteriën te vinden.* De staafjes worden nu iets langer en dikker dan in den nitrateerenden toestand, maar blijven toch meerendeels zeer kort; het ferment is nu in den polytrophen vorm veranderd.

Bij enting van het nitraatferment in bouillon heeft dezelfde verandering plaats; daarin verkrijgt men den tweeden of derden dag bij 30° C. tamelijk rijke kulturen, waarbij de bouillon duidelijk troebel wordt en zich soms bedekt met een dun kaamhuidje, volkomen gelijkende op de kaamhuid van *B. oligocarbophilus*. In de vloeistof vindt men dunne staafjes en draadjes, waarvan vele zich bewegen; zij vertakken zich nooit en hun bewegelijkheid bewijst, dat het ferment niet tot de familie der Actinomyceten behoort, hoezeer de groeiwijze dit kon doen vermoeden. De in de handboeken voorkomende opgave, dat het nitraatferment daaraan te herkennen is, dat het in reinkultuur in bouillon niet groeit en zich niet vermeerdert is dus geheel onjuist, het kan daarin alleen niet nitrateeren.

Op bouillon-gelatineplaten bij kamertemperatuur is de groei eerst vrij langzaam maar zeer karakteristiek en ten slotte vrij krachtig, waarbij de gelatine geheel versmelt en veel ammoniak ontstaat.

Op zuivere gelatine, opgelost in gedistilleerd water met voedingszouten, heeft geen of slechts een nauwelijks zichtbare ontwikkeling plaats, waarbij echter het nitrateerend vermogen toch wordt vernietigd. Denitrificatie ontbreekt.

De hoeveelheid opgeloste organische stof, die het nitratatievermogen doet verloren gaan is zeer gering. Voedingsbodems met $^1/_{20}$ procent van stoffen zooals glukose, manniet, asparagine, pepton, tyrosine, natrium acetaat of calcium acetaat, geven tot krachtigen groei en volkomen verlies der nitratatiefunktie aanleiding. Is de hoeveelheid oplosbare organische stof in den kultuurgrond nog veel geringer, gebruikt men bijvoorbeeld gewone, niet uitgewasschen agar, dan blijkt bij eenigszins dichte uitzaaiing het nitraatferment somtijds in staat de geringe hoeveelheid oplosbare organische stof, die in de agar voorkomt, te kunnen verwerken zonder het nitratatievermogen te verliezen. Voor die verwerking zijn echter weken of maanden noodig en vele proeven mislukken geheel. Goed verteerde mest, zooals die in de mesthoopen voorkomt, doet het nitratatievermogen niet verloren gaan; plantensappen gelijk die uit stengels en wortels van graanplanten geperst kunnen worden, veranderen het nitraatferment in den polytrophen, niet nitrateerenden vorm, welke verandering onder zekere omstandigheden ook in den grond moet kunnen geschieden.

Humaten zelfs in vrij groote hoeveelheid in de kultuurvloeistoffen of kultuurplaten gebracht, worden niet geassimileerd en brengen geen verandering in het nitratatievermogen.

De toevoeging van paraffineolie bleek de nitratatie wel eenigszins te vertragen, maar volstrekt niet te verhinderen.

Het hoogst eigenaardige feit, dat het nitraatferment het beste functioneert, wanneer de organische stoffen zooveel mogelijk uit de kulturen worden gehouden, heeft aanleiding gegeven tot de meening, dat deze mikrobe zich door chemosynthese zou kunnen voeden, waarbij de energie, die bij de oxydatie van nitrieten vrijkomt, voor de reduktie van atmosferisch koolzuur zou dienen.

Voor deze hypothese heb ik echter geen enkel bewijs kunnen vinden.

Kultiveert men het zuivere nitraatferment in vloeistoffen dan blijven deze geheel helder; eerst met het mikroskoop kan men daarin, vooral tegen den glaswand vele bakterien vinden. Een enkel draadje wol of watten, dat als een zonnestofje in de kulturen van het nitraatferment is gevallen, vertegenwoordigt een hoeveelheid organische stof gelijkstaande met eenige millioenen nitraatbakteriën.

Op kiezelplaten doortrokken met oplossingen van 0.1% à 0,05% natriumnitriet en 0.01% bikaliumfosfaat vormt het nitraatferment steeds kleine, eerst met een vergrootglas zichtbare, maar zeer aktieve koloniën, die echter des te kleiner zijn naarmate men er beter in geslaagd is de organische stof uit die platen te verwijderen. Dat voor de koolstofbehoefte van deze uiterst kleine koloniën steeds een voldoende hoeveelheid organische stof als verontreiniging aanwezig is, is volstrekt niet onaannemelijk.

Maar het krachtigste argument tegen het bestaan van chemosynthese bij het nitraatferment is de volgende omstandigheid.

De ruwkulturen daarvan bedekken zich in het laboratorium steeds met een dunne drijvende „kaamhuid", welke uit de hoogst merkwaardige (boven reeds genoemde bakteriënsoort bestaat, die ik in 1903 beschreven heb onder den naam van *Bacillus oligocarbophilus*). [1]) Bij de uitvoering der nitratatieproeven in een plantenkas, ontstaat dit huidje eveneens, maar later en blijft dan veel dunner.

Zaait men nu zulke ruwe nitrataties uit op agar of kiezelplaten, dan vormt *Bacillus oligocarbophilus* daarop eveneens koloniën, die reeds op het eerste gezicht hun verwantschap tot het nitraatferment verraden; maar die belangrijk grooter worden en zich ten slotte voordoen als sneeuwwitte, droge, platte plaatjes van één of meer millimeters. Daar *B. oligocarbophilus* niet in staat is nitrieten te oxydeeren, en dus onder de beschreven omstandigheden over een chemosynthetisch vermogen om koolzuur te reduceeren zeker niet beschikt, moet er blijkbaar in de omgeving een voldoende hoeveelheid organisch gebonden koolstof voorhanden zijn om in de koolstofbehoefte

[1]) Farblose Bakteriën deren Kohlenstoff aus der atmosferischen Luft herrührt. Centralbl. für Bakteriologie, 2e Abt. Bd. 10. Pag. 38 1903.

van deze soort te kunnen voorzien. Daar het nitraatferment niet alleen in dezelfde vloeistoffen leeft als *B. oligocarbophilus*, maar wat de koloniën aangaat, daarop zeer veel gelijkt en ook wat het mikroskopische beeld, de bewegelijkheid en de voedingsvoorwaarden in den polyphagen toestand betreft er geheel mede overeenstemt, staat het vast, dat deze beide bakteriën uiterst na verwant zijn. Men moet daarnit derhalve besluiten, dat ook voor het nitraatferment dezelfde organische stoffen als voedsel zullen kunnen dienen, die *B. oligocarbophilus* in de nitrateerende vloeistoffen en in de uitgeloogde agar en kiezelplaten beschikbaar vindt. Dat deze stoffen, ten minste ten deele uit de laboratoriumsatmosfeer afkomstig zijn, heb ik in de bovengenoemde verhandeling bewezen. De aard van deze stoffen is nog onzeker; maar wel staat het vast, dat vluchtige produkten, welke door andere bakteriënkulturen worden afgegeven, daaronder kunnen voorkomen.

In dit verband wijs ik nog op de bovengenoemde proef met paraffine-olie, waarvan de aanwezigheid de nitratatie niet doet ophouden. Wellicht kan het nitraatferment zich voeden met deze of dergelijke stoffen, waarvan het voorkomen in den grond of in de atmosfeer niet onmogelijk schijnt.

Uit een en ander moet noodzakelijkerwijze het besluit getrokken worden, dat het voorkomen van chemosynthese bij het nitraatferment geheel onbewezen, en voor zoover zich thans laat beoordeelen, ook een onnoodige hypothese is.

Het voorafgaande samenvattende blijkt, dat het nitraatferment een bepaalde toestand van een grootere éénheid, een physiologische soort is, die wel standvastig kan worden gehouden in de bijna zuiver anorganische nitrietoplossingen, maar bij betere voeding met organische stoffen in een anderen toestand van die éénheid, een andere physiologische soort overgaat, die nog veel standvastiger is.

Noemt men den eersten, dat is den nitrateerenden toestand van het ferment *Nitribacillus oligotrophus*, dan kan de tweede toestand *Nitribacillus polytrophus* genoemd worden. Terwijl de overgang van de eerste in de tweede soort, dus in de richting

$$N.\ oligotrophus \rightarrow N.\ polytrophus$$

gemakkelijk kan plaats vinden, is, bij de gewone laboratoriumsproeven, de overgang in de tegenovergestelde richting, dus *N. p.* $\rightarrow$ *N. o.*, niet uitvoerbaar.

Ofschoon de voeding van *Nitribacillus oligotrophus* de bijna volledige afwezigheid van organisch voedsel vereischt, bestaat er geen

reden om aan dit ferment het vermogen van chemosynthese toe te kennen.

Vraagt men zich af, waar dit geval van physiologische soortvorming in het systeem der biologie moet ondergebracht worden, dan komt men tot het volgende besluit.

Een voorbeeld van mutatie, zooals ik die voor een aantal mikroben uitvoerig beschreven heb, kan het niet zijn, want de meer of minder erfelijk standvastige produkten van het mutatieproces ontstaan naast den stamvorm, en bestaan met dezen voort onder de meest verschillende levensvoorwaarden.

Maar het is een nieuw geval van *erfelijke modifikatie*, in den grond der zaak niet veel verschillend van het virulentieverlies, dat vele pathogene bakteriën kunnen ondergaan, alleen veel duidelijker wat de uiterlijk zichtbare kenmerken betreft; — vergelijkbaar, maar niet identisch, met de pleomorphie van vele Fungi; — vergelijkbaar ook met de essentieel éénzijdig verloopende differentieering bij de ontogenetische ontwikkeling van de hoogere planten en dieren, waarvan wij het gevolg leeren kennen in de verschillende celvormen van een en hetzelfde individu. Sommige dezer cellen kunnen bij geschikte kunstmatige voeding, ook buiten het verband met de andere cellen, waarin zij in het lichaam voorkomen, zich vermeerderen zonder van eigenschappen te veranderen en dus ook zonder terug te keeren tot den toestand der moedercellen of van de embryonale cel, waaruit zij ontstonden. De vermeerdering van bindweefselcellen en van de spiercellen van het embryonale hart, gekweekt in bloedplasma, is hiervan een goed voorbeeld.

Ten slotte wensch ik nog op te merken, dat de physiologische soortvorming bij het nitraatferment geen op zich zelf staand geval is, maar er is reden om te vermoeden, dat wij hier te doen hebben met een eigenschap van vele grondbewonende en in de wateren voorkomende mikroben. Tot de soorten, waarbij ik het verschijnsel reeds met zekerheid leerde kennen, behoort *Bacillus oligocarbophilus*, die wel niet nitrateert maar met het nitraatferment verwant en op sommige kultuurbodems er zelfs niet van te onderscheiden is.

Gelijk gezegd vormt deze soort de welbekende drijvende kaamhuiden op de ruwe, nitrateerende vloeistoffen. Bij het isoleeren op nitriet- of nitraatagar, zonder organisch voedsel, verkrijgt men koloniën, die door hun witte, droge oppervlakte volkomen gelijken op de kaamhuiden der kultuurvloeistoffen, en bij herhaald overenten op denzelfden bodem, zonder ander organisch voedsel, het kaamkenmerk in den loop der jaren onveranderd bewaren. Worden deze

koloniën echter overgeënt op bouillon- of peptonagar, dan gaat hun karakteristiek uiterlijk verloren; er ontstaan gewone, halfbolvormige, zijdelings zich niet uitbreidende, schijnbaar tot een geheel andere soort behoorende bakteriënkoloniën, die hun nieuw verworven eigenschappen bij hun vermeerdering erfelijk overplanten, *ook wanneer zij weder op kultuurgronden zonder organisch voedsel gebracht worden.*

De aldus verkregen polytrophe vorm en de oligotrophe moedervorm maken samen een paar uit, geheel vergelijkbaar met de beide toestanden van het nitraatferment. Langen tijd heb ik den polytrophen vorm van *B. oligocarbophilus* beschouwd als een geheel andere, verontreinigende soort, die ik meende van den hoofdvorm alleen daarom door middel van een betere voeding te kunnen scheiden, omdat ik mij voorstelde, dat die hoofd- of moedervorm zelve dan tot afsterving werd gebracht. Ik was daarbij dus in een dergelijke fout vervallen als mijn voorgangers ten opzichte van het nitraatferment, maar de erkentenis van de physiologische soortvorming brengt thans het noodige licht.

Scheikunde. — De heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" XIV.

Na de vorige bespreking der verzadigingskurven onder eigen dampdruk en der kookpuntskurven van een komponent, moeten wij thans nog zijn oplossingsbanen onder eigen dampdruk afleiden. Daar wij echter reeds vroeger die van binaire en ternaire verbindingen besproken hebben, kan de lezer die van een komponent gemakkelijk afleiden.

In de vorige mededeelingen VII—X hebben wij het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ besproken; daarbij is aangenomen dat F en F' beide ternaire verbindingen zijn. Men ziet echter gemakkelijk in dat deze beschouwingen ook gelden voor binaire en unaire stoffen, mits F en F' samen de drie komponenten bevatten; de lijn FF' ligt dan, behalve misschien met hare niteinden, geheel binnen den komponentendriehoek. De vloeistof bevat dan ook steeds de drie komponenten, zoodat de hoeveelheid van geene dezer daarin tot nul kan naderen. Bevatten F en F' samen slechts twee komponenten, dan valt de lijn FF' met een van de zijden van den komponentendriehoek samen. De hoeveelheid van een der komponenten kan dan in de vloeistof en in den damp tot nul naderen, zoodat wij dit geval afzonderlijk moeten beschouwen.

Neemt men b.v. het ternaire evenwicht $B + C + L + G$ dan is het duidelijk dat de hoeveelheid A in de vloeistof en in den damp nul kan worden. Stelt men de vloeistof en den damp, waarin de hoeveelheid van een der komponenten nul wordt, door L_0 en G_0 voor, dan ontstaat dus het binaire evenwicht $B + C + L_0 + G_0$. Hierin is L_0 de eutectische vloeistof onder eigen dampdruk van het binaire stelsel $B + C$; G_0 is de bijbehoorende damp; de bijbehoorende temperatuur en druk noemen wij T_0 en P_0. Het ternaire evenwicht $B + C + L + G$ eindigt dus, als de hoeveelheid van A nul wordt, bij de temperatuur T_0 en den druk P_0 in het binaire eutectische punt met de phasen $B + B + L_0 + G_0$.

Omgekeerd kan men ook zeggen dat van het binaire eutectische punt met de phasen $B + C + L_0 + G_0$ door toevoeging van A het vierphasenevenwicht $B + C + L + G$ uitgaat.

Neemt men een eutectisch punt $B + C + L_0$ bij een constanten druk, zoodat er geen damp optreedt, dan vormt zich bij toevoeging van A het driephasenevenwicht $B + C + L$ en wordt de eutectische temperatuur steeds verlaagd. Hieruit volgt nu van zelf de vraag: welken invloed heeft de toevoeging van een nieuwe stof A op de temperatuur T_0 en den druk P_0 van het eutectische punt onder eigen dampdruk met de phasen $B + C + L_0 + G_0$.

Wij kunnen deze vraag ook meer algemeen stellen; wij vervangen daartoe het eutectische punt met de phasen $B + C + L_0 + G_0$ door een quadrupelpunt met de phasen $F + F' + L_0 + G_0$; F en F' zijn dan òf de komponenten B en C òf binaire verbindingen van B en C.

Neemt men een constanten druk zoo hoog, dat de damp verdwijnt, en voegt men dan aan het evenwicht $F + F' + L_0$ de stof A toe, dan wordt de temperatuur verlaagd. Men kan dit ook zoo uitdrukken: het gemeenschappelijk smeltpunt of omzettingspunt van twee stoffen wordt bij constanten druk door toevoeging van een derde stof verlaagd [1]).

Wij moeten ons thans de vraag stellen: welken invloed heeft de toevoeging van een nieuwe stof A op de temperatuur T_0 en den druk P_0 van het quadrupelpunt met de phasen $F + F' + L_0 + G_0$.

Wij zullen eerst nog het in mededeeling VIII behandelde algemeene geval nog nader beschouwen. In plaats van de vergelijkingen (2), (3) en (4) (VIII) schrijven wij thans:

$$[(x-\alpha)r + (y-\beta)s]\,dx + [(x-\alpha)s + (y-\beta)t]\,dy = AdP - BdT \quad . \quad (1)$$

$$[(x_1-\alpha)r + (y_1-\beta)s]dx + [(x_1-\alpha)s + (y_1-\beta)t]dy = (A+C)\,dP - (B+D)dT \quad (2)$$

$$[(\alpha'-\alpha)r + (\beta'-\beta)s]dx + [(\alpha'-\alpha)s + (\beta'-\beta)t]dy = (A-A')\,dP - (B-B')dT \quad . \quad (3)$$

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Heterog. Gleichgewichte III'.

Uit (1) en (3) vindt men door eliminatie van dy:

$$\left.\begin{aligned} E(rt-s^2)dx = &[\{(\alpha'-x)A + (x-\alpha)A'\}s + \{(\beta'-y)A + (y-\beta)A'\}t]\,dP \\ &- [\{(\alpha'-x)B + (x-\alpha)B'\}s + \{(\beta'-y)B + (y-\beta)B'\}t]\,dT \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Uit (2) en (3) vindt men:

$$\left.\begin{aligned} &E_1(rt-s^2\,dx) = \\ &[\{(\alpha'-x_1)A+(x_1-\alpha)A'+(\alpha'-\alpha)C\}s+\{(\beta'-y_1)A+(y-\beta)A'+(\beta'-\beta)C\}t]dP \\ -&[\{(\alpha'-x_1)B+(x_1-\alpha)B'+(\alpha'-\alpha)D\}s+\{(\beta'-y_1)B+(y-\beta)B'+(\beta'-\beta)D\}t]dT \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Hierin is

$$E=(\alpha'-x)(\beta-y)+(x-\alpha)(\beta'-y)=(\beta'-\beta)(x-\alpha)+(\alpha'-\alpha)(\beta-y)= \\ =(\beta'-\beta)(x-\alpha')+(\alpha'-\alpha)(\beta'-y).$$

Men vindt E_1 door x en y in E te vervangen door x_1 en y_1.

Ter afkorting stellen wij het volgende:

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha'-\alpha)\,V + (x-\alpha')\,v + (\alpha-x)\,v' + E\frac{\partial V}{\partial y} = (\alpha'-\alpha)\,V_y \\ &(\beta'-\beta)\,V + (y-\beta')\,v + (\beta-y)\,v' - E\frac{\partial V}{\partial x} = (\beta'-\beta)\,V_x \\ &(\alpha'-\alpha)\,H + (x-\alpha')\,\eta + (\alpha-x)\,\eta' + E\frac{\partial H}{\partial y} = (\alpha'-\alpha)\,H_y \\ &(\beta'-\beta)\,H + (y-\beta')\,\eta + (\beta-y)\,\eta' - E\frac{\partial H}{\partial x} = (\beta'-\beta)\,H_x \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Vervangt men E, V, H, x en y door E_1, V_1, H_1, x_1 en y_1 $\left(\frac{\partial V}{\partial y}, \frac{\partial V}{\partial x}\right.$, enz. blijven onveranderd$\left.\right)$, dan krijgt men de overeenkomstige grootheden $V_{1.y}$, $V_{1.x}$, $H_{1,y}$ en $H_{1\,x}$.

Tusschen deze acht grootheden bestaan, zooals men gemakkelijk kan afleiden, de volgende betrekkingen:

$$\left.\begin{aligned} E_1 V_y - EV_{1.y} &= E_1 V_x - EV_{1.x} \\ E_1 H_y - EH_{1.y} &= E_1 H_x - EH_{1.x} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Eene andere betrekking vindt men door uit deze beide vergelijkingen E_1 en E te elimineeren.

Substitueert men in (4) en (5) voor A, B, enz. hunne waarden, dan vindt men met behulp van (6):

$$\left.\begin{aligned} E(rt-s^2)\,dx = &[(\alpha'-\alpha)\,V_y\,.s + (\beta'-\beta)\,V_x\,.t]\,dP \\ &- [(\alpha'-\alpha)\,H_y\,.s + (\beta'-\beta)\,H_x\,.t]\,dT \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

$$\left.\begin{aligned} E_1(rt-s^2)\,dx = &[(\alpha'-\alpha)\,V_{1.y}.s + (\beta'-\beta)\,V_{1.x}.t]\,dP \\ &- [(\alpha'-\alpha)\,H_{1.y}\,.s + (\beta'-\beta)\,H_{1.x}.t]\,dT \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Elimineert men dx uit (8) en (9) dan vindt men, als men van de betrekkingen (7) gebruik maakt:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{H_{1.y}-\frac{E_1}{E}\,H_y}{V_{1.y}-\frac{E_1}{E}\,V_y}=\frac{H_{2.x}-\frac{E_1}{E}\,H_x}{V_{1.x}-\frac{E_1}{E}\,V_x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Hierin hebben H_y, H_x, enz. de in (6) aangegeven beteekenis; uit (10) volgt echter dat deze ook dan geldt, als men in elk der acht betrekkingen (6) den term weglaat, waarin E of E_1 voorkomt.

Verder kan men uit (8) en (9) afleiden:

$$\frac{dP}{dx}=\frac{(rt-s^2)E\left(H_{1.x}-\frac{E_1}{E}H_x\right)}{(\alpha'-\alpha)(V_yH_{1.y}-V_{1.y}H_y)s+(\beta'-\beta)(V_xH_{1.x}-V_{1.x}H_x)t} \quad . \quad (11)$$

$$\frac{dT}{dx}=\frac{(rt-s^2)E\left(V_{1.x}-\frac{E_1}{E}V_x\right)}{N} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

In (12) geeft N denzelfden noemer aan als in (11).

Beschouwen wij nu het geval dat de beide vaste stoffen van het evenwicht $F+F'+L+G$ binaire verbindingen van B en C zijn. Wij moeten dan $\alpha=0$ en $\alpha'=0$ stellen. Daar nu $E=(\beta'-\beta)\,x$ en $E_1=(\beta'-\beta)\,x_1$ wordt, volgt uit (10), (11) en (12):

$$\frac{dP}{dT}=\frac{H_{1.x}-\frac{x_1}{x}H_x}{V_{1.x}-\frac{x_1}{x}V_x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\frac{dP}{dx}=\frac{(rt-s^2)x\left(H_{1.x}-\frac{x_1}{x}H_x\right)}{(V_xH_{1.x}-V_{1.x}H_x)t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\frac{dT}{dx}=\frac{(rt-s^2)x\left(V_{1.x}-\frac{x_1}{x}V_x\right)}{(V_xH_{1.x}-V_{1.x}H_x)t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Beschouwen wij thans het eindpunt van het ternaire evenwicht $F+F'+L+G$ in het quadrupelpunt $F+F'+L_0+G_0$. Wij moeten daartoe in de vorige vergelijkingen x en x_1 tot nul laten naderen. Daar $Lim\,rx=RT$ is, zoo volgt:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{H_{1.x}-\left(\frac{x_1}{x}\right)_0H_x}{V_{1.x}-\left(\frac{x_1}{x}\right)_0V_x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{RT\left[H_{1.x} - \left(\frac{x_1}{x}\right)_0 H_x\right]}{V_x H_{1.x} - V_{1.x} H_x} \qquad \frac{dT}{dx} = \frac{RT\left[V_{1.x} - \left(\frac{x_1}{x}\right)_0 V_x\right]}{V_x H_{1.x} - V_{1.x} H_x} \quad (17)$$

Hierin is $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ de waarde die $\frac{x_1}{x}$ voor $x = 0$ en $x_1 = 0$ aanneemt.

Verder is:

$$(\beta' - \beta)\, V_1 + (y - \beta')\, v + (\beta - y)\, v' = (\beta' - \beta)\, V_x \quad . \quad (18)$$

$$(\beta' - \beta)\, V_1 + (y_1 - \beta')\, v + (\beta - y_1)\, v' = (\beta' - \beta)\, V_{1.x} \quad . \quad (19)$$

$$(\beta' - \beta)\, H + (y - \beta')\, \eta + (\beta - y)\, \eta' = (\beta' - \beta)\, H_x \quad . \quad (20)$$

$$(\beta' - \beta)\, H_1 + (y_1 - \beta')\, \eta + (\beta - y_1)\, \eta' = (\beta' - \beta)\, H_{1.x} \quad . \quad (21)$$

waarin men aan alle grootheden (y, y_1, V, V_1, enz.) de waarden moet toekennen, die zij in het quadrupelpunt $F + F' + L_0 + G_0$ hebben. L_0 heeft hierin de samenstelling y hoev. $B + (1 - y)$ hoev. C; G_0 heeft de samenstelling y_1 hoev. $B + (1 - y_1)$ hoev. C.

Tusschen de 3 phasen F, F'' en L_0 kan steeds de reactie:

$$(\beta' - \beta) \text{ hoev. } L_0 + (y - \beta') \text{ hoev. } F + (\beta - y) \text{ hoev. } F'' = 0 \quad (22)$$

plaatsgrijpen, waarin steeds een der coëfficienten negatief is. Deze reactie stelt, naar gelang van het teeken der coëfficienten, voor:

1°. een congruent smelten of stollen van $F + F''$ nl. de reactie $F + F'' \rightleftarrows L_0$.

2°. een incongruent smelten of stollen van $F + F''$ nl. de reactie $F \rightleftarrows F' + L_0$ of $F'' \rightleftarrows F' + L_0$.

Incongruent smelten of stollen van $F + F''$ beteekent dus: de omzetting van F in F'' of omgekeerd, naast vloeistof en damp.

Uit (18) en (20) volgt dat V_x de volume- en H_x de entropieverandering voorstellen, als bij deze reactie ééne hoeveelheid vloeistof wordt gevormd. V_x is dus de volume-, H_x de entropietoename bij het congruente of incongruente smelten van $F + F''$.

Tusschen de 3 phasen F, F'' en G_0 kan de reactie:

$$(\beta' - \beta) \textit{ hoev. } G_0 + (y_1 - \beta') \textit{ hoev. } F + (\beta - y) \textit{ hoev. } F'' = 0 \quad . \quad (23)$$

plaats grijpen. Uit (19) en (21) volgt dat $V_{1.x}$ de volume- en $H_{1.x}$ de entropieverandering voorstellen, als bij de reactie (23) ééne hoeveelheid damp wordt gevormd. $V_{1.x}$ is dus de volume-, $H_{1.x}$ de entropietoename bij het congruente of incongruente sublimeeren van $F + F''$.

Noemt men W_x de (congruente of incongruente) smelt- en $W_{1.x}$ de (congruente of incongruente) sublimatiewarmte van $F + F''$ dan is $H_x = \frac{W_x}{T}$ en $H_{1.x} = \frac{W_{1.x}}{T}$. Wij stellen verder ter afkorting

$$V_{1.x} \,.\, W_x - V_x \,.\, W_{1.x} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Is V_x, de volumeverandering bij het smelten van $F+F'$ positief, dan is K zeker positief; is V_x echter negatief, dan zal wegens de groote waarde van $V_{1,x}$ ten opzichte van V_x deze vorm toch ook nog wel positief zijn. Wij zullen daarom K positief aannemen.

Stellen wij verder:

$$\Delta V = V_{1,x} - \left(\frac{x_1}{x}\right)_0 V_x \quad \text{en} \quad \Delta W = W_{1,x} - \left(\frac{x_1}{x}\right)_0 W_x . \quad . \quad (25)$$

dan volgt:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W}{\Delta V} \quad ; \quad \frac{dP}{dx} = -\frac{RT}{K} . \Delta W \quad ; \quad \frac{dT}{dx} = -\frac{RT^2}{K} \Delta V . \quad (26)$$

$\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ is de verhouding van de hoeveelheid A in den damp tot die in de vloeistof, als men aan het binaire evenwicht $F+F'+L_0+G_0$ een weinig A toevoegt; wij kunnen deze verhouding de limietverhouding van A in $F+F'+L_0+G_0$ noemen.

Beschouwt men nu de gevallen $\left(\frac{x_1}{x}\right) < 1$ en $\left(\frac{x_1}{x}\right) > 1$ in verband met de waarden van $V_{1,x}$, V_x, $W_{1,x}$ en W_x (waarvan V_x ook negatief kan zijn) dan volgt:

De P,T-kurve van het ternaire evenwicht $F+F'+L+G$ eindigt in het quadrupelpunt $F+F'+L_0+G_0$; zij is eene met de temperatuur stijgende kurve als de limietverhouding van A kleiner of slechts weinig grooter is dan 1; zij kan een maximumdrukpunt vertoonen, als de limietverhouding van A veel grooter is dan 1; zij kan behalve het maximumdrukpunt ook een maximum-temperatuurpunt hebben, als de limietverhouding van A zeer groot is (b.v. grooter dan 10000) en bij het congruente of incongruente smelten van $F+F'$ het volume toeneemt.

Men kan het voorgaande ook op de volgende wijze uitdrukken:

Het congruente of incongruente smeltpunt van twee stoffen $(F+F')$ wordt door toevoeging van een nieuwe stof steeds verlaagd, als men den druk constant houdt; in het algemeen is dit ook het geval als deze toevoeging onder eigen dampdruk geschiedt. In het laatste geval kan de temperatuur echter, alvorens te dalen, ook eerst een weinig rijzen. Dit kan echter alleen dan, als de limietverhouding $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ van de nieuwe stof in $F+F'+L_0+G_0$ zeer groot is en bij de vloeistofvorming uit $F+F'$ het volume toeneemt.

De dampdruk van het congruente of incongruente smeltpunt kan door toevoeging van de nieuwe stof, naargelang van de waarde van

$\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$, of dadelijk dalen of, alvorens te dalen, eerst rijzen. Dit laatste is zeker het geval als ook de temperatuur eerst een weinig rijst, maar kan ook dan, als de temperatuur dadelijk daalt.

Beschouwen wij eens het geval dat $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ uiterst klein is of tot nul nadert. Dit zal het geval zijn als de hoeveelheid van A in den damp uiterst klein is, dus b.v. als A een zeer weinig of niet vluchtig zout is. Uit (25) en (26) volgt dan:

$$T\frac{dP}{dT}=\frac{W_{1.x}}{V_{1.x}} \quad ; \quad \frac{dP}{dx}=-\frac{RT}{K}W_{1.x} \quad ; \quad \frac{dT}{dx}=-\frac{RT^2}{K}V_{1.x} \quad . \quad (27)$$

Daar $W_{1.x}$ de (congruente of incongruente) sublimatiewarmte en $V_{1.x}$ de volumetoename bij het (congruente of incongruente) sublimeeren van $F+F'$ voorstelt, zoo zijn $W_{1.x}$ en $V_{1.x}$ beide positief. Het evenwicht $F+F''+L+G$ gaat dus van het quadrupelpunt uit dadelijk naar lagere temperaturen en drukken. Denken wij ons een P,T-diagram met het quadrupelpunt $F+F'+L_0+G_0$. Van dit punt gaan vier tripelkurven uit nl. de (congruente of incongruente) binaire smeltkurve $F+F'+L_0$, de (congruente of incongruente) binaire sublimatiekurve $F+F''+G_0$ en verder de beide binaire oplossingskurven onder eigen dampdruk, nl. de kurven $F+L_0+G_0$ en $F'+L_0+G_0$. Teekent men in dit P,T-diagram nu ook nog de kurve voor het ternaire evenwicht $F+F'+L+G$, dan raakt deze, volgens (27), in het quadrupelpunt aan de binaire sublimatiekurve $F+F'+G_0$.

Een voorbeeld van dit geval zal men vinden als men b.v. aan het bij $T_0=22{,}7°$ en $P_0=42$ mm. optredende evenwicht: $ICl+ICl_3+L_0+G_0$, waarin G_0 de beide komponenten I_2 en Cl_2 bevat, een derde niet vluchtige stof toevoegt. Hetzelfde zal ook het geval zijn, als men aan het evenwicht $Na_2SO_4.10H_2O+Na_2SO_4+L_0+G_0$, waarin G_0 alleen uit waterdamp bestaat, een niet vluchtige stof, zooals b.v. $NaCl$ of $NaNO_3$ toevoegt.

Beschouwen wij thans het geval dat $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ zeer groot is; als grensgeval zullen wij $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ oneindig groot aannemen. Uit (25) en (26) volgt dan:

$$T\frac{dP}{dT}=\frac{W_x}{V_x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Daar W_x de warmte voorstelt, noodig voor het congruente of

incongruente smelten van $F + F'$, en V_x de volumetoename bij deze reactie, zoo is W_x positief, terwijl V_x zoowel positief als negatief zijn kan. Denkt men zich in een P,T-diagram het quadrupelpunt $F + F' + L_0 + G_0$ en de van dit punt uitgaande binaire (congruente of incongruente) smeltkurve $F + F' + L_0$, dan zal de kurve van het ternaire evenwicht $F + F' + L + G$ deze binaire smeltkurve in het quadrupelpunt raken.

In het quadrupelpunt $F + F' + L_0 + G_0$ kan tusschen de phasen L_0, G_0 en F steeds de reactie:

$$(y_1 - \beta) \text{ hoev. } L_0 + (\beta - y) \text{ hoev. } G_0 + (y - y_1) \text{ hoev. } F = 0 \quad (29)$$

plaatsgrijpen. De entropie- en volumeverandering bij deze reactie zijn:

$$(y_1 - \beta)\, H + (\beta - y)\, H_1 + (y - y_1)\, \eta. \quad (30)$$

$$(y_1 - \beta)\, V + (\beta - y)\, V_1 + (y - y_1)\, v. \quad (31)$$

Uit de waarden van V_x, $V_{1.x}$, H_x en $H_{1.x}$ [(18)—(20)] volgt, dat wij voor (30) en (31) ook kunnen schrijven:

$$(\beta - y)\, H_{1.x} - (\beta - y_1)\, H_x \quad (32)$$

en

$$(\beta - y)\, V_{1.x} - (\beta - y_1)\, V_x \quad (33)$$

Nu stelt (30) en dus ook (32) de entropietoename voor, als bij de reactie tusschen L_0, G_0 en F in het geheel $\beta - y$ hoeveelheden damp gevormd worden; (31) en (33) stellen de volumevermeerdering bij deze reactie voor. Hieruit volgt: als tusschen de phasen L_0, G_0 en F eene reactie plaats vindt, zoodat er ééne hoeveelheid damp ontstaat, dan is de entropietoename:

$$H_{1.x} - \frac{\beta - y_1}{\beta - y} H_x \quad (34)$$

dus de warmte, die men moet toevoeren:

$$W_{1.x} - \frac{\beta - y_1}{\beta - y} W_x \quad (35)$$

en de volumetoename:

$$V_{1.x} - \frac{\beta - y_1}{\beta - y} V_x \quad (36)$$

Denken wij ons nu in een P, T-diagram het quadrupelpunt $F + F' + L_0 + G_0$ en de van dit punt uitgaande binaire oplossingskurve onder eigen dampdruk van F, dus de kurve $F + L_0 + G_0$, dan is hare richting in het quadrupelpunt door

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{W_{1.x} - \frac{\beta - y_1}{\beta - y} W_x}{V_{1.x} - \frac{\beta - y_1}{\beta - y} V_x} \quad (37)$$

bepaald. Wij denken ons nu ook in dit P, T-diagram de van dit quadrupelpunt $F + F' + L_0 + G_0$ uitgaande kurve van het ternaire evenwicht $F + F' + L + G$ geteekend. Haar richting is in dit punt door (25) en (26) bepaald. Is nu toevalligerwijze

$$\left(\frac{x_1}{x}\right)_0 = \frac{\beta - y_1}{\beta - y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

dan zullen de beide kurven elkaar in het quadrupelpunt raken.

De beteekenis van (38) is de volgende. Wij denken ons in het concentratie-diagram op de zijde BC de vloeistof van het quadrupelpunt q. Door dit punt q gaat eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk en eene kookpuntskurve van F. De beteekenis van (38) is nu dat het maximum- of minimumdruk- of temperatuurpunt van deze kurven juist in q valt.

Op dezelfde wijze vindt men dat in een P, T-diagram de van het quadrupelpunt uitgaande binaire oplossingskurve onder eigen dampdruk van F', dus kurve $F' + L_0 + G_0$, en de van dit punt uitgaande kurve van het ternaire evenwicht $F + F' + L + G$ elkaar raken als

$$\left(\frac{x_1}{x}\right)_0 = \frac{\beta' - y_1}{\beta' - y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Men kan de vorige uitkomsten op de volgende wijze samenvatten. Wij denken ons een P, T diagram met het quadrupelpunt $F + F' + L_0 + G_0$, de vier van dit punt uitgaande tripelkurven en de van dit punt uitgaande kurve van het ternaire evenwicht $F + F' + L + G$. Deze laatste kurve raakt in het quadrupelpunt aan :

de binaire (congruente of incongruente) smeltkurve van $F + F'$ (kurve $F + F' + L_0$) als $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0 = \infty$

de binaire (congruente of incongruentie) sublimatiekurve van $F + F'$ (kurve $F + F' + G_0$) als $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0 = 0$

de binaire oplossingskurve onder eigen dampdruk van F (kurve $F + L_0 + G_0$) als aan (38)

de binaire oplossingskurve onder eigen dampdruk van F' (kurve $F' + L_0 + G_0$) als aan (39) voldaan is.

De bovenstaande beschouwingen gelden natuurlijk ook voor de ternaire kryohydratische kurven onder eigen dampdruk. Daar in een binair kryohydratisch punt onder eigen dampdruk het evenwicht $F + Ys + L_0 + G_0$ optreedt en van dit punt uit de ternaire kryohydratische kurve $F + Ys + L + G$ uitgaat, zoo hebben wij in

onze vorige beschouwingen slechts de stof F' door het Ys te vervangen. Wij hebben in (18)—(21), (25) en (26) dan slechts $\beta' = 0$ te stellen; onze vorige uitkomsten kunnen wij dan op de volgende wijze samenvatten:

Het kryohydratische punt van eene stof wordt door toevoeging van eene nieuwe stof steeds verlaagd, als men den druk konstant houdt; in het algemeen is dit ook het geval als deze toevoeging onder eigen dampdruk geschiedt. In het laatste geval kan de temperatuur echter, alvorens te dalen, ook eerst een weinig rijzen; dit kan echter alleen dan, als de limietverhouding $\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ van de nieuwe stof in $F + Ys + L_0 + G_0$ zeer groot is en bij de vloeistofvorming uit $F + Ys$ het volume toeneemt.

De dampdruk van het kryohydratische punt kan door toevoeging van de nieuwe stof, naar gelang van de waarde van $\left(\frac{x_1}{x}\right)$, ot dadelijk dalen of, alvorens te dalen, eerst rijzen. Dit laatste is zeker het geval als ook de temperatuur eerst een weinig rijst, maar kan ook dan, als de temperatuur dadelijk daalt.

In al onze vorige beschouwingen over het evenwicht $F + F' + L + G$ hebben wij aangenomen dat de vier phasen verschillende samenstelling hebben; wij zullen thans het geval beschouwen dat twee dezer phasen dezelfde samenstelling hebben. Dit zal o.a. het geval zijn als F en F' modificaties van dezelfde vaste stof zijn of ook als F of F' een der komponenten is en de damp slechts alleen uit deze komponent bestaat. Dit laatste is b.v. het geval voor de kryohydratische kurve onder eigen dampdruk $F + Ys + L + G$ als van de drie komponenten alleen het water vluchtig is en de gasphase dus alleen waterdamp bevat.

Beschouwen wij eerst het laatste geval, wij nemen dus de kryohydratische kurve onder eigen dampdruk $F + Ys + G + L$ en stellen voorop dat het gas alleen waterdamp bevat. De uitkomsten blijven natuurlijk evengoed geldig, als men het ys door een anderen komponent vervangt. Wij moeten thans in onze vorige beschouwingen $\alpha' = 0$, $\beta' = 0$, $x_1 = 0$ en $y_1 = 0$ stellen; hiernit volgt: $E = \alpha y - \beta x$ en $E_1 = 0$; uit (6) volgt $V_{1x} = V_1 - v'$ en $H_{1x} = H_1 - \eta'$. Uit (10) volgt nu:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_{1x}}{V_{1x}} = \frac{H_1 - \eta'}{V_1 - v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Hierin stellen H_1 en V_1 de entropie en het volume van het gas,

dus van den waterdamp voor; η' en v' zijn de entropie en het volume van het ys. Hieruit volgt dus dat $\frac{dP}{dT}$ voor het ternaire evenwicht $F + Ys + L + G$ en voor het unaire evenwicht $Ys +$ waterdamp hetzelfde is. Ook zonder berekening is dit wel duidelijk; neemt men n. l. uit het ternaire evenwicht $F + Ys + L + G$ de vaste stof F en de vloeistof L weg, dan houdt men, daar G alleen uit waterdamp bestaat het unaire evenwicht $Ys +$ waterdamp over.

Denkt men zich in een P,T-diagram de sublimatiekurve van het ys en de kryohydratische kurve $F + ys + L + G$ geteekend, dan moeten beide kurven dus samenvallen. Daar de eerste kurve experimenteel bekend is, zoo kent men dus eveneens de kurve $F + ys + L + G$.

Een kryohydratische kurve onder constanten druk (dus het evenwicht $F + ys + L$) heeft in het concentratiediagram haar maximum temperatuurpunt in haar snijpunt met de lijn, die de beide vaste phasen F en ys verbindt. Dit is ook het geval met de kryohydratische kurve onder eigen dampdruk. In het snijpunt dezer kurve met de lijn F—ys is nl. $\alpha y = \beta x$, dus $E = 0$. Uit (11) en (12) volgt dus $dP = 0$ en $dT = 0$. In dit snijpunt zijn druk en temperatuur òf maximum òf minimum. Om nader te onderzoeken of er een maximum dan wel een minimum optreedt, gaan wij uit van de evenwichtsvoorwaarden voor het stelsel $F + ys + L + G$.

Deze zijn:

$$\left.\begin{aligned} x\frac{\partial Z}{\partial x} + y\frac{\partial Z}{\partial y} - Z + \zeta' &= 0 \\ \alpha\frac{\partial Z}{\partial x} + \beta\frac{\partial Z}{\partial y} + \zeta' - \zeta &= 0 \text{ en } Z_1 - \zeta' = 0 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (41)$$

Uit de eerste dezer voorwaarden volgt nu:

$$\left.\begin{aligned} &(xr + ys)\,dx + (xs + yt)\,dy + \left(x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} - V + v'\right)dP \\ &-\left(x\frac{\partial H}{\partial x} + y\frac{\partial H}{\partial y} - H + \eta'\right)dT + \tfrac{1}{2}\left(r + x\frac{\partial r}{\partial x} + y\frac{\partial s}{\partial y}\right)dx^2 + \\ &+\left(s + x\frac{\partial r}{\partial y} + y\frac{\partial s}{\partial y}\right)dx\,dy + \tfrac{1}{2}\left(t + x\frac{\partial s}{\partial y} + y\frac{\partial t}{\partial y}\right)dy^2 + R = 0 \end{aligned}\right\} \quad (42)$$

Uit de tweede volgt:

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha r + \beta s)\,dx + (\alpha s + \beta t)\,dy + \left(\alpha\frac{\partial V}{\partial x} + \beta\frac{\partial V}{\partial y} + v' - v\right)dP \\ &-\left(\alpha\frac{\partial H}{\partial x} + \beta\frac{\partial H}{\partial y} + \eta' - \eta\right)dT + \tfrac{1}{2}\left(\alpha\frac{\partial r}{\partial x} + \beta\frac{\partial s}{\partial y}\right)dx^2 \\ &+\left(\alpha\frac{\partial r}{\partial y} + \beta\frac{\partial s}{\partial y}\right)dx\,dy + \tfrac{1}{2}\left(\alpha\frac{\partial s}{\partial y} + \beta\frac{\partial t}{\partial y}\right)dy^2 + R' = 0 \end{aligned}\right\} \quad (43)$$

Hierin bevatten R en R' termen met $dPdx$, $dTdx$, enz. die wij echter, zooals verder blijken zal, kunnen verwaarloozen. Uit de derde voorwaarde volgt:

$$(V_1 - v')\,dP - (H_1 - \eta_1')\,dT = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin de termen van hoogere orde ook verwaarloosd kunnen worden. Daar in het snijpunt der kurve met de lijn F—ys $\alpha y = \beta x$ is, zoo kunnen wij in (43) substitueeren: $\alpha = \lambda x$ en $\beta = \lambda y$. Trekt men nu (42) van (43) af, nadat men (42) met λ vermenigvuldigd heeft, dan vindt men:

$$\left.\begin{aligned} &\{\lambda(V - v') + v' - v\}\,dP - \{\lambda(H - \eta_1') + \eta_1' - \eta_1\}dT \\ &= \tfrac{1}{2}\lambda(r dx^2 + 2s dx dy + t dy^2) + R'' \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Substitueeren wij nu de waarde van dy uit (43) in (45); uit (45 blijkt dat wij kunnen volstaan met

$$(\alpha s + \beta t)dy = -(\alpha r + \beta s)dx$$

en dat wij de termen met dP, dT, enz. kunnen verwaarloozen). Voor het tweede lid van (45) kunnen wij dan schrijven: $\frac{1}{2}\lambda Q \,.\, dx^2$, waarin Q positief is. Uit (6) volgt dat wij voor den coëfficient van dP en dT kunnen schrijven V_x en H_x; (45) gaat nu over in:

$$V_x \,.\, dP - H_x \,.\, dT = \tfrac{1}{2} \,.\, \frac{\alpha}{x} \,.\, Q \,.\, dx^2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

Uit (44) en (46) volgt:

$$2x\,[H_x(V' - v') - V_x(H_1 - \eta_1')]\,dP = -\alpha - (H_1 - \eta_1')\,Q dx^2 . \quad (47)$$

$$2x\,[H_x(V_1 - v') - V_x(H_1 - \eta_1')]\,dT = -\alpha(V_1 - v')\,Q dx^2 \quad . \quad (48)$$

Daar $V_1 - v' = V_{1.x}$ en $H_1 - \eta_1' = H_{1.x}$ zoo ziet men uit (24) dat de coefficienten van dP en dT in (47) en (48) positief zijn. dP en dT zijn dus bij eerste benadering nul, bij tweede benadering negatief, zoodat druk en temperatuur maximum zijn.

Men kan de vorige uitkomsten op de volgende wijze samenvatten: in een P,T-diagram vallen de sublimatiekurve van het ys en de kryohydratische kurve onder eigen dampdruk ($F + ys + L + G$) samen. De kryohydratische kurve onder constanten druk heeft haar maximumtemperatuur in het zuivere oplossingspunt van F; de kryohydratische kurve onder eigen dampdruk heeft in dit punt haar maximumtemperatuur en -druk.

Als F eene binaire verbinding is dan moeten wij in de voorgaande beschouwingen niet alleen $\alpha' = 0$, $\beta' = 0$, $x_1 = 0$ en $y_1 = 0$ maar ook nog $\alpha' = 0$ stellen.

Hieruit volgt dan $E = -\beta x$, $E_1 = 0$, $V_{1.x} = V_1 - v'$ en $H_{1.x} = H_1 - \eta_1'$. Uit (10) volgt nu weer:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_1 - \eta_1'}{V_1 - v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

zoodat in een P,T-diagram weer de sublimatiekurve van het ys en de kryohydratische kurve $F+ys+L+G$ samenvallen.

Beschouwt men de kryohydratische kurve in de nabijheid van het binaire kryohydratische punt $F+Ys+L_0+G_0$, dan volgt uit (25) en (26):

$$\frac{dP}{dx}=-\frac{RT}{K}V_{1x}=-\frac{RT^2}{K}H_{1x}=-\frac{RT^2}{K}(H_1-\eta') \quad . \quad . \quad (50)$$

$$\frac{dT}{dx}=-\frac{RT^2}{K}V_{1x}=-\frac{RT^2}{K}(V_1-v') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

Van het binaire kryohydratische punt uit dalen dus druk en temperatuur langs de kryohydratische kurve.

Men kan deze uitkomsten ook krijgen door in de drie vergelijkingen (41) $Z=U+RTx\,log\,x$ te substitueeren.

Wij zullen thans veronderstellen dat F en F' modificaties van een zelfde stof zijn, zoodat $F+F'+L+G$ de modificatiekurve onder eigen dampdruk en hare bijbehoorende dampkurve voorstelt. Wij stellen nu in de formules (2)—(4) (VIII) $\alpha'=\alpha$ en $\beta'=\beta$. Wij kunnen deze dan schrijven:

$$(x-\alpha)r+(y-\beta)s]\,dx+[(x-\alpha)s+(y-\beta)t]\,dy=AdP-BdT. \quad (52)$$

$$\left.\begin{aligned}[(x_1-\alpha)r+(y_1-\beta)s]\,dx+[(x_1-\alpha)s+(y_1-\beta)t]\,dy\\ =(A+C)\,dP-(B+D)dT\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (53)$$

$$(v'-v)\,dP-(\eta'-\eta)\,dT=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Nemen wij eerst de stof F. Het P,T-diagram van deze stof is reeds vroeger besproken en in fig. 3 (III) en 4 (IV) geteekend. In fig. 1 stelt arK de sublimatiekurve, Fd de smeltkurve en KF een stuk der grenskurve $mKFM$ van de stof F voor. Het P,T-diagram van de stof F' vindt men eveneens in fig. 1; hierin is $a'rK'$ de sublimatie-, $F'd'$ de smelt-, en $K'F'$ een stuk der grenskurve $m'K'F'M'$ van de stof F' voor.

De beide sublimatiekurven snijden elkaar in r; in r treedt dus het evenwicht $F+F'+G$ op, waarin G de samenstelling $F=F'$ heeft. Er gaat dus ook van r een kurve rh uit, die het evenwicht $F+F'$ voorstelt. Deze kurve kan van r uit zoowel naar hoogere als naar lagere temperaturen gaan; in fig. 1 is het eerste geval aangenomen. Uit de ligging der verschillende kurven blijkt dat wij $v'>v$, $\eta'>\eta$, $V>v$ en $V>v'$ aangenomen hebben.

Uit (54) volgt dat $\frac{dP}{dT}$ voor het evenwicht $F+F'+L+G$ en $F+F'$ hetzelfde is. Dit is zonder meer ook wel duidelijk; neemt men n.l. de vloeistof en het gas uit $F+F'+L+G$ weg, dan

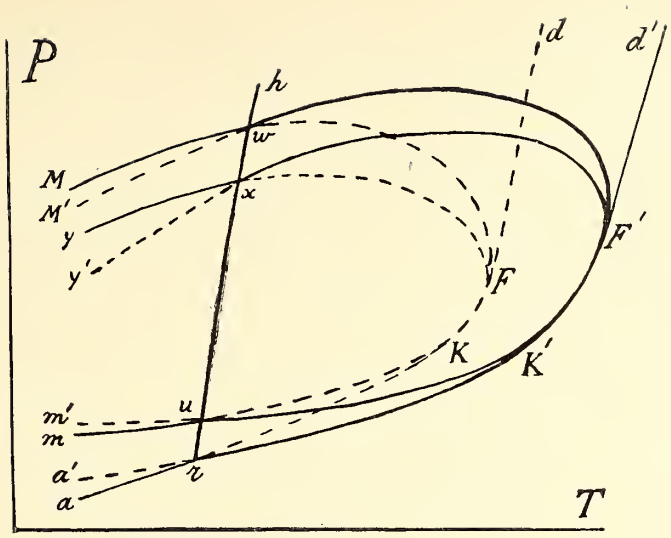


Fig. 1.

blijft $F + F'$ over. In fig. 1 moet de kurve $F + F' + L + G$ dus met $r\,h$ samenvallen, zij zal deze kurve echter slechts ten deele bedekken. Zij is in fig. 1 door $u\,w$ voorgesteld, waarin u en w de snijpunten zijn van $m\,K\,F\,M$ en $m'\,K'\,F'\,M'$.

Om dit in te zien nemen wij een willekeurig punt x der kurve $F + F' + L + G$. Neemt men F' weg en houdt men verder de hoeveelheid damp steeds uiterst klein, dan doorloopt de vloeistof L van het overblijvende evenwicht $F + L + G$ bij temperatuursverandering eene oplossingsbaan van F onder eigen dampdruk. De P,T-kurve dezer baan is in fig. 1 door $y\,x\,F$ voorgesteld. Neemt men F weg en houdt men weer de hoeveelheid damp uiterst klein, dan doorloopt de vloeistof L bij T-verandering eene oplossingsbaan van F'; deze is in fig. 1 door $y'\,x\,F'$ aangegeven.

Van de eerste oplossingsbaan stelt alleen het stuk $y\,x$, van de tweede alleen het stuk $x\,F'$ stabiele toestanden voor. Beperkt men zich tot stabiele toestanden dan kan men dus zeggen: van elk punt der modificatiekurve $F + F' + L + G$ gaat eene oplossingsbaan van F naar lagere en eene van F' naar hoogere temperaturen. Hieruit volgt dat het eene uiteinde der modificatiekurve in u en het andere in w moet liggen.

Om de modificatiekurve en hare bijbehoorende dampkurve in het concentratiediagram af te leiden, kan men op overeenkomstige wijze handelen als b.v. bij de afleiding der verzadigingskurven onder eigen dampdruk. Neemt men eene bepaalde T en P en bestaat hierbij eene verzadigingskurve van F, dan is deze circumphasig; hetzelfde

geldt voor die van F'. Is nu bij de aangenomen P en T de modificatie F de stabiele, dan omsluit hare verzadigingskurve die van F'; is F' de stabiele vorm, dan omsluit de verzadigingskurve van F' die van F.

Beide verzadigingskurven kunnen elkaar nooit snijden; zij kunnen wel geheel samenvallen. Dit is het geval als men P en T zoo kiest, dat zij met een punt van kurve $r\,h$ in fig. 1 overeenkomen, zoodat de beide modificaties F en F' naast elkaar bestaan kunnen. Deze beide samenvallende kurven vormen dan de modificatiekurve bij constante P en T; zij stelt de vloeistof L van het evenwicht $F + F' + L$ voor.

Wij veranderen nu niet alleen de T of de P maar beide tegelijk en wel zoo, dat zij steeds met een punt der kurve $r\,h$ in fig. 1 overeenkomen; tevens beschouwen wij het dampveld en het heterogene veld $L—G$. Men vindt dan gemakkelijk dat de modificatiekurve onder eigen dampdruk en hare bijbehoorende dampkurve circumphasig zijn.

Dat deze modificatiekurve niet door het punt $F = F'$ kan gaan volgt o. a. uit de formules (52)—(54); stelt men hierin $x = \alpha$ en $y = \beta$ dan volgt dat voldaan moet worden aan:

$$\frac{H-\eta}{V-v} = \frac{H-\eta'}{V-v'} = \frac{\eta'-\eta}{v'-v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

Dit beteekent dat de kurven Fd, $F'd'$ en $r\,h$ der fig. 1 elkaar in één punt raken. Nu is het wel duidelijk dat deze kurven elkaar in één punt kunnen snijden. Snijden elkaar n.l. twee dezer kurven, dan gaat noodzakelijk ook de derde door dit snijpunt; slechts zeer toevalligerwijze kunnen zij elkaar echter raken. Op dezelfde wijze vindt men dat ook de bijbehoorende dampkurve niet door het punt $F = F'$ kan gaan. Uit (52—(54) volgt dat $d\,P$ en $d\,T$ tegelijkertijd nul worden en dat dit het geval is als

$$\frac{y-\beta}{x-\alpha} = \frac{y_1-\beta}{x_1-\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

is. Dit beteekent dat de vaste stof ($F=F'$) de vloeistof en de damp op een rechte lijn liggen.

Het is duidelijk dat er op elke gesloten modificatiekurve twee zulke punten u en w en op de bijbehoorende dampkurve twee bijbehoorende punten u_1 en w_1 optreden. Druk en temperatuur van het evenwicht $F + F' + L_u + G_{u1}$ stemt met het punt u van fig. 1, druk en temperatuur van het evenwicht $F + F' + L_w + G_{w1}$ met het punt w van fig. 1 overeen.

Uit (54) volgt dat bij stijgende temperatuur de druk zoowel toe- als afnemen kan; wij kunnen dus twee gevallen onderscheiden

1°. P- en T-maximum vallen samen en evenzoo P- en T-minimum.

2°. P-maximum en T-minimum vallen samen en evenzoo P-minimum en T-maximum.

Het geval sub 1°. treedt op als bij stijgende temperatuur de druk toeneemt; kurve rh ligt dan zooals in fig. 1. Het geval sub 2°. treedt op als bij stijgende temperatuur de druk afneemt; kurve rh gaat dan in fig. 1 van r uit naar lagere temperaturen.

Wij zullen thans aannemen dat F en dus ook F' eene binaire verbinding van B en C is; voor het P,T-diagram geldt dan weer fig. 1, waarin thans echter de oplossingsbanen niet meer in F of F' aan de smeltkurve raken.

In het concentratiediagram eindigt de modificatie-kurve $F+F'+L+G$ in twee punten op zijde BC; hetzelfde geldt voor hare bijbehoorende dampkurve. Denken wij ons dat punt F in fig. 3 (XI) de beide modificaties F en F' voorstelt en dat $h\,a\,b\,n$ de modificatiekurve en $h_1 a_1 b_1 n_1$ de dampkurve is. In het binaire stelsel treden dus twee omzettingstemperaturen- en drukken op, nl. in de punten h en n. Beschouwt men de evenwichten onder constanten druk, dan is $T_h = T_n$; onder eigen dampdruk zijn T_h en T_n, evenals P_h en P_n echter verschillend. De punten h en n van fig. 3 (XI) komen nl. met u en w van fig. 1 overeen. Ofschoon vaste stof, vloeistof en gas van het evenwicht $F + F' + L_h + G_{h_1}$ en $F + F' + L_n + G_{n_1}$ door punten eener rechte lijn worden voorgesteld, is toch in h en n niet $dP = 0$ en $dT = 0$. Om dit in te zien substitueeren wij in (52)—(54) $a = 0$; wij vinden hieruit:

$$\frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{x_1}{x}\cdot\left(1-\frac{s}{s_1}\right)\frac{\eta'-\eta}{(\eta'-\eta)\Delta V-(v'-v)\Delta H} \quad . \quad . \quad (57)$$

$$\frac{1}{RT}\cdot\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = \frac{x_1}{x}\left(1-\frac{s}{s_1}\right)\frac{v'-v}{(\eta'-\eta)\Delta V-(v'-v)\Delta H} \quad . \quad . \quad (58)$$

zoodat dP en dT in h en n niet nul is. ΔV is de volume- en ΔH de entropievermeerdering als tusschen F, L en G van het evenwicht $F + F' + L_n + G_{n_1}$ of $F + F' + L_h + G_{h_1}$ eene reactie plaats vindt, waarbij een volume damp ontstaat. (Men kan in (57) en (58) ook ΔV en ΔH vervangen door $\Delta V'$ en $\Delta H'$, die dan dezelfde vermeerderingen aangeven, als de phasen F', L en G reageeren). Liggen nu in fig. 3 (XI) h en n niet te dicht bij F, of met andere woorden, liggen de omzettingstemperaturen T_h en T_n niet te dicht bij het smeltpunt T_F, dan is $\Delta V > 0$ en groot ten opzichte van $v'-v$; de noemer van (57) en (58) is dan in het algemeen positief.

Om met fig. 1 in overeenstemming te blijven nemen wij eerst $v' > v$. In fig. 3 is nu in de nabijheid van h en h_1 (men zie driehoek Faa_1) $s > s_1$; in de nabijheid van n en n_1 (men zie driehoek Fbb_1) is $s < s_1$. Uit (57) en (58) volgt nu: P en T nemen langs de modificatiekurve van n uit naar h toe.

Neemt men $v' < v$ dan volgt: T neemt van h uit naar n, P van n uit naar h toe.

Ten slotte kunnen wij nog het geval beschouwen dat F en dus ook F' een der komponenten, b.v. B is. De lezer kan het P,T-diagram, dat nu eenvoudiger is dan in fig. 1, gemakkelijk zelf teekenen. In het concentratiediagram eindigt de modificatiekurve dan in twee punten, het eene op BC en het andere op BA. Bepaalt men de modificatiekurve onder constanten druk, dan is de T in elk punt dezer kurve hetzelfde; thans zullen T en P echter weer langs de kurve van punt tot punt veranderen en wel òf in dezelfde òf in tegengestelde richting.

Bepaalt men dus b.v. de omzettingstemperatuur en -druk van rhombische in monokline zwavel, of van twee modificaties van KNO_3, enz. in een mengsel van twee oplosmiddelen en wel onder eigen dampdruk, dan verandert deze omzettings T en P met de samenstelling van het oplosmiddel. Deze veranderingen zijn echter, zooals uit de voorgaande beschouwingen volgt, zeer klein.

(*Wordt vervolgd*).

Scheikunde. — De heer Holleman biedt een voorloopige mededeeling aan van de heeren J. Böeseken en J. F. Carrière: „*Over het dichlooracetyleen*", (tevens een waarschuwing).

(Mede aangeboden door den Heer Hoogewerff).

Ons doel was om uit het trichlooracrylzuur, door afsplitsing van koolzuur en water, het di-trichloorvinylketon te bereiden.

Te dien einde werd eerst getracht door voorzichtige droge distillatie van het bariumzout deze ontleding te bewerken:

$$(CCl_2 : CCl.COO)_2\,Ba = Ba\,CO_3 + (CCl_2 : CCl)_2\,CO.$$

Bij een vooronderzoek bleek echter, dat er een sterke verkoling intrad, terwijl het barium in den vorm van chloride terug bleef.

Toen het experiment werd herhaald, ontweek veel kooldioxyde en verder een gas met een walgelijk-zoeten geur, dat aan de lucht een sterken nevel vormde.

Deze nevelvorming ging gepaard met een duidelijk chemo-lumi-

nicentie-verschijnsel, zoodat wij het vermoeden hadden, dat hier de allereenvoudigste chloorkoolstof-verbinding, het *dichlooracetyleen* ontstaan was, volgens de vergelijking:

$$(CCl_2 : CCl.COO)_2\ Ba = BaCl_2 + 2\ CO_2 + 2\ C_2Cl_2$$

Daar wij rekening moesten houden met de mogelijkheid een zeer explosieve verbinding onder handen te hebben, werd een hoeveelheid van slechts één gram bariumzout in een drogen waterstofstroom langzaam verhit Na de gassen eerst te hebben laten strijken door een leeg afzuigbuisje, waarin een vrij groote hoeveelheid hoogkokend nevenprodukt werd tegengehouden, passeerden zij een dergelijk buisje geplaatst in een Dewar-vat, waarin de temperatuur op — 70° werd gebracht.

Hierin bleef een weinig van een kleurlooze, vaste stof, die bij — 50° tot een bewegelijken, kleurloozen vloeistofdruppel gesmolten was.

Om nu te bewijzen, dat hierin zich C_2Cl_2 bevond, werd er, zonder den toestel te openen chloor ingeleid; nadat dit eenigen tijd bij — 50° had kunnen inwerken, werd het buisje op de gewone temperatuur gebracht; er bleef C_2Cl_6 terug, dat, door geur en sublimatie-verschijnselen, werd geïdentificeerd met de zuivere stof uit de verzameling.

Liet men het gas verdund met waterstof door een laag water heen in de lucht ontsnappen, dan vertoonden zich dezelfde verschijnselen als bij het vloeibare phosphorwaterstofgas: elke bel, die aan de lucht komt vormt een dampring.

Bij een tweede experiment werd uitgegaan van drie gram bariumtrichlooracrylaat; er trad bij de ontleding een belangrijker nevenwerking op, zoodat de tenslotte opgevangen hoeveelheid C_2Cl_2 naar schatting niet meer heeft kunnen bedragen dan een halve gram.

Tengevolge van het verplaatsen van het toestelletje is deze hoeveelheid echter ontploft, met het noodlottig gevolg, dat een onzer (de heer Carrière) zeer ernstig aan het oog werd getroffen.

Het dichlooracetyleen is dus beslist zeer veel gevaarlijker, dan het dibroomacetyleen [1]), daar het ook zonder aan de lucht te worden blootgesteld, eenvoudig door geringe mechanische invloeden, explosief ontleedt.

Wij hebben onze onderzoekingen in deze richting gestaakt en meenen goed te doen onze vakgenooten voor deze uiterst brisante verbinding te waarschuwen.

De ontleding van het trichlooracrylzure bariet sluit zich volkomen aan bij die van de β-halogeenzure zouten in 't algemeen, waarbij

---

[1]) Lemoult C. R. **136**, 55 (1903); **137**, 1333 (1903).

de afsplitsing van het metaalhalogenide als eerste phase der reactie moet worden beschouwd.

Merkwaardig is, dat ook bij de aan onverzadigde koolstof gebonden chlooratomen, deze neiging tot zoutvorming zóó groot is, dat een energetisch hoogstaande verbinding als het dichlooracetyleen zich in aanmerkelijke hoeveelheden kan vormen.

Resumeeren wij de eigenschappen van het dichlooracetyleen:

Het is een kleurloos gas met een walgelijk zoeten geur [1]), in zeer verdunden toestand vertoont het aan de lucht chemo-luminiscentie; in iets geconcentreerderen, gemengd met H_2 en een weinig CO_2, ontbrandt het aan de lucht.

Het is gemakkelijk te verdichten tot een kleurlooze, zeer bewegelijke vloeistof, die beneden — 50° vast wordt.

Het vloeibare dichlooracetyleen verbindt zich met chloor bij — 50° snel tot C_2Cl_6.

Het gasvormige schijnt, tenminste met H_2 of CO_2 verdund, niet gevaarlijk, het vloeibare is uiterst heftig explosief.

Delft, 12 Maart 1914.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den heer F. M. JAEGER: „*Over de Isomorfie van de Aethylsulfaten der Zeldzame Aardmetalen, en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Indium en het Beryllium*".

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

§ **1.** In het volgende wordt een kort overzicht gegeven van een vergelijkend onderzoek betreffende de vorm-analogieën van de *aethylsulfaten* der metalen: *Yttrium, Lanthanium, Cerium, Praseodymium, Neodymium, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Thulium, Erbium, Neoytterbium, Beryllium, Scandium* en *Indium*, alsmede van enkele *acetylacetonaten* dezer laatste drie elementen. Alle deze onderzoekingen werden gedurende de laatste twee jaren verricht met behulp van zeer kleine hoeveelheden (ca. 100 tot 300

[1]) Het is waarschijnlijk, dat de heer PRINS deze stof reeds bij de ontleding van één der hoogere condensatie-produkten van $CH\,Cl^3$ met $C^2\,Cl^3\,H$, heeft waargenomen; er ontstond toen ook uit een *waterstofvrije* chloorkoolstofverbinding onder invloed van alkali een aan de lucht ontploffend gas met walgelijk zoeten geur. (Proefschrift H. J. PRINS p. 160—162.)

milligram) der oxyden, welke mij in den hoogst mogelijken graad van zuiverheid, voor dit doel met groote bereidwilligheid werden afgestaan door de heeren: G. URBAIN te Parijs, Sir W. CROOKES te Londen, en C. JAMES te Durham (N.-H.). Ik wil niet nalaten, den genoemden geleerden ook hièr nogmaals mijn dank voor hunne hulpvaardigheid te brengen. Het hier in 't kort meegedeelde onderzoek zal binnen niet te langen tijd, elders met alle getalwaarden en figuren, in vollen omvang gepubliceerd worden.

§ **2**. De aanleiding tot deze onderzoekingen was de vraag, in hoeverre het mogelijk zoude zijn, om een verband te vinden tusschen de veranderingen der kristalparameters, welke bij substitutie van het driewaardig metaalatoom Me''' in het molekuul:

$$Me_2'''(SO_4 . C_2H_5)_6 + 18\,H_2O,$$

door een anderen term der reeks plaats vinden, en de veranderingen van het molekuulgewicht van het zout, welke optreden als gevolg van die substitutie. Dat een zeker „parallelisme" tusschen den morfotropischen invloed van een substituent, en zijn atoomgewicht of atoomvolume mag worden verondersteld, hebben de onderzoekingen van TUTTON, aan de met elkaar correspondeerende zouten (sulfaten, selenaten, enz.)der alkali-metalen wel waarschijnlijk gemaakt. Het zoude toch kunnen zijn, dat in de reeks der zeldzame aardmetalen, bij welke die verschillen in atoomgewicht *veel kleiner* zijn, de mogelijkheid geboden werd, om eerder tot het opstellen van quantitatieve betrekkingen te geraken dan in het geval der alkali-metalen, of in dat van andere homologen eener zelfde groep in 't periodiek systeem. Bovendien zou een meer gedetailleerd onderzoek naar de specifieke volume's der gekristalliseerde homologe zouten, wellicht iets kunnen leeren, omtrent het nog steeds niet voldoende geargumenteerde, doch in tegenstelling daarmede al te vaak vooropgestelde *parallelisme* tusschen de veranderingen van atoomgewicht, en atoom-, resp. molekuulvolume der zeldzame aardmetalen of hunner verbindingen. Voorts knoopt zich dan verder aan beschouwingen van dezen aard de alreeds meermalen onder 't oog geziene vraag vast, in hoeverre het wijd verspreide, doch in zeer kleine hoeveelheid geïsoleerde en nog te weinig bestudeerde element *scandium*, in de reeks der zeldzame aardmetalen eene plaats aan te wijzen ware [1]); en tenslotte achtte ik het niet overbodig, om nog eens het kristallonomisch karakter van het *beryllium* met dat der zeldzame aardmetalen te vergelijken, op grond

[1]) G. URBAIN, Journ. de Chim. phys. **4**. 32, 232, 321. (1906); URBAIN et LACOMBE, Chem. News **90**. 319. (1904); W. BILTZ, Zeits. f. anorg. Chem **82**. 438. (1913); R. J. MEYER, Zeits. f. anorg. Chem. **86**, 257. (1914).

van de onzekerheid, die daaromtrent gedurende langeren tijd bij enkele kristallografen en chemici bestaan heeft. [1])

§ **3**. De keuze der aethylsulfaten vindt haren grond in de omstandigheid, dat ondanks vele pogingen met andere anorganische en organische zuren, tot dusverre geene derivaten der bedoelde oxyden konden worden verkregen, welke *tegelijk* aan de volgende eischen voldeden:

a. eenzelfde kristalwatergehalte te bezitten bij alle metalen der reeks.

b. aan de lucht noch te verweren, noch hygroscopisch te zijn,

c. kristallen te leveren, wier vlakken uiterst nauwkeurige hoekmeting mogelijk maakten, en wier hoekwaarden genoegzaam konstant konden heeten.

Aan deze eischen voldoen bijv. *niet*: de overigens fraaie dubbelnitraten met de tweewaardige metalen *Zn*, *Co*, *Ni*, *Mn* en *Mg*, welke steeds gekromde en doffe vlakken hebben, of verkrijgen; evenmin de platina-dubbelcyaniden; de sulfaten verschillen, evenals de meeste andere zouten, bij de verschillende termen der reeks, zeer in 't gehalte aan kristalwater; enz. Aldus vestigde zich tenslotte mijne keuze op de aethylsulfaten; van deze waren alleen de zouten van het *thulium* en 't *neo-ytterbium* bezwaarlijk in meetbaren vorm te verkrijgen.

Uit de mij afgestane zouten (dubbelnitraten, oxalaten, bromaten, etc.) werden eerst de oxyden bereid, daaruit de sulfaten, en deze tenslotte met eene geconcentreerde oplossing van bariumaethylsulfaat *in de koude* omgezet. De oplossingen werden, om temperatuursverhoogingen zooveel mogelijk te vermijden, na bezinken van 't bariumsulfaat en affiltreeren, *in vacuo* ingedampt, bij temperaturen tusschen ongeveer 22° C en 34° C; alleen zóó is 't mogelijk, eene verontreiniging met door hydrolyse ontstaan sulfaat, te voorkomen.

§ **4**. De specifieke gewichten werden met de allergrootste zorgvuldigheid bepaald, waarbij ik dankbaar de hulp van mijn voormaligen assistent, den heer M. J. Smit, gedenk; zoowel met behulp van den pyknometer, met orthochloortoluol als immersie-vloeistof, als met behulp van zware vloeistoffen (zweefmethode) werden gegevens verkregen, die alleszins met elkaar overeenstemden, hetwelk bij de zeer kleine hoeveelheden der ter beschikking staande zouten, geen gemakkelijke taak was.

---

[1]) Debray, Ann. de Chim. et Phys. (3). **44**. 5. (1855); Wyrouboff, Bull. de la Soc. Minér. de France, **19**. 219. (1896).

Bij dezen arbeid bleek het, hoever ook de allerzuiverste producten der zeldzame aardmetalen, welke in den handel gebracht worden (DE HAËN, DR. DROSSBACH) voor wetenschappelijke en technische doeleinden, nog verwijderd zijn van de „spectroscopische" zuiverheid van b.v. URBAIN's preparaten. De volgende bepalingen van het specifiek gewicht mogen daarvan eene voorstelling geven:

Element:	*Specifiek gewicht van de zuivere zouten:*	*Specifiek gewicht der beste handelszouten:*
Lanthanium	1,845	1,801
Cerium	1,930	1,839
Praseodymium	1,876.	1,848
Neodymium	1,883	1,866
Samarium	1,904	1,884
Gadolinium	1,919	1,905
Ytterbium	2,015	1,857

§ **5.** In het volgende zijn voor de atoomgewichten de volgende waarden gebruikt: *Yttrium*: 88,6; *Lanthanium*: 139,0; *Cerium*: 140,25; *Praseodymium*: 140,6; *Neodymium*: 144,3; *Samarium*: 150,4; *Europium*: 152,0; *Gadolinium*: 157,3; *Dysprosium*: 162,5; *Thulium*: 168,5; *Erbium*: 167,7; *Neoytterbium*: 172,0; *Beryllium*: 9,1; *Indium*: 114,8; *Scandium*: 44,1.

Van elke kristalsoort werd een zoo groot mogelijk aantal individuen gemeten; sommige kristallen hebben meer dan zeventig facetten, zoodat 't aantal der bepaalde hoekwaarden zeer groot is.

Hoogst merkwaardig is in de eerste plaats *de buitengewone verscheidenheid van uiterlijken vorm*, welke deze, toch met elkaar streng isomorfe, verbindingen vertoonen. Daarbij schijnt elk element, ofschoon het afgeleide aethylsulfaat tenslotte *alle* gedaanten der overige zouten eventueel *kan* vertoonen, toch onder overigens gelijke omstandigheden in 't meerendeel der gevallen bij voorkeur aanleiding tot een bepaalden habitus der kristallen te geven; in de genoemde, later te publiceeren verhandeling, zal daaromtrent meer worden gezegd.

De kristallen zijn *hexagonaal*; eene combinatie van de meest voorkomende vormen, alsmede eene stereografische projectie daarvan, zijn in de fig. 1 en 2 weergegeven.

De juiste bepaling der symmetrie-klasse is alleen mogelijk geweest, door eene combinatie van hoekmeting en doorstraling met behulp van *Röntgen*-stralen [1]). De hoekmeting bewees n.l. alleen, dat eene hexa-

[1]) Hierbij werd mij door de heeren HAGA en ORNSTEIN op de meest welwillende wijze hunne, zeer gewaardeerde hulp verleend.

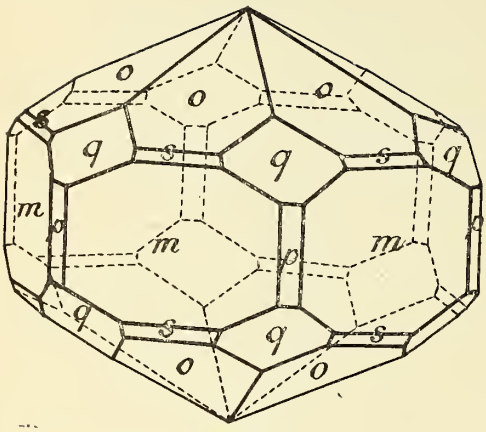


Fig. 1.

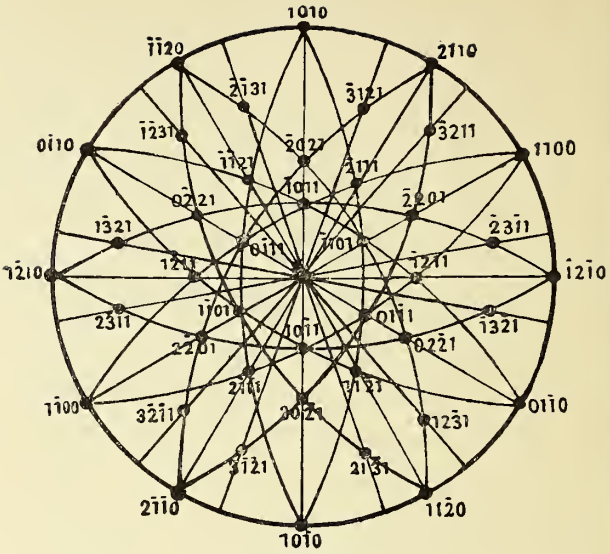


Fig. 2.

Stereografische Projectie der waargenomen kristalvormen

gonale of dihexagonale symmetrie aanwezig was; het buigingsbeeld, verkregen met behulp van *Röntgen*stralen aan een plaatje, loodrecht op de optische as geslepen, leerde, dat noch tweetallige symmetrie-assen, noch vertikale symmetrie-vlakken aanwezig waren; de symmetrie kon dus slechts die zijn van de *hexagonaal-bipyramidale* (hemiëdrische), of van de *hexagonaal-pyramidale* (hemimorfe) klasse. De uitwendige gedaante van het kristal kon geene beslissing bij de keuze tusschen deze beide mogelijkheden geven; daarentegen hebben de etsfiguren, welke op de prisma-vlakken $\{10\bar{1}0\}$ van het *yttrium*zout door korte inwerking van de even verwarmde, verzadigde moederloog op de kristallen verkregen waren, geleerd, dat in elk geval eene „polaire" as *niet* aanwezig is. Het feit bovendien, dat de vlakken aan beide uiteinden der *c*-as steeds ongeveer dezelfde mate van ontwikkeling vertoonden, kan daarbij eveneens, hoewel slechts als een zwak argument, ten gunste der opvatting gelden, dat de *c*-as *niet* polair is, en dus een horizontaal symmetrie-vlak voorhanden is. Alle deze zouten behooren dus tot de *hexagonaal-bipyramidale* klasse (pyramidale *hemiëdrie*) van het hexagonale stelsel.

Eene (gnomonische) projectie van het met *Röntgen*stralen verkregen beeld is in fig. 3 weergegeven; de intensiteitsverdeeling der vlekken is daarop door grootere en kleinere stippen aangeduid.

Gewoonlijk zijn de kristallen sterk afgeplat naar twee parallele

vlakken van het prisma, zoodat zij den indruk van zeshoekig be-

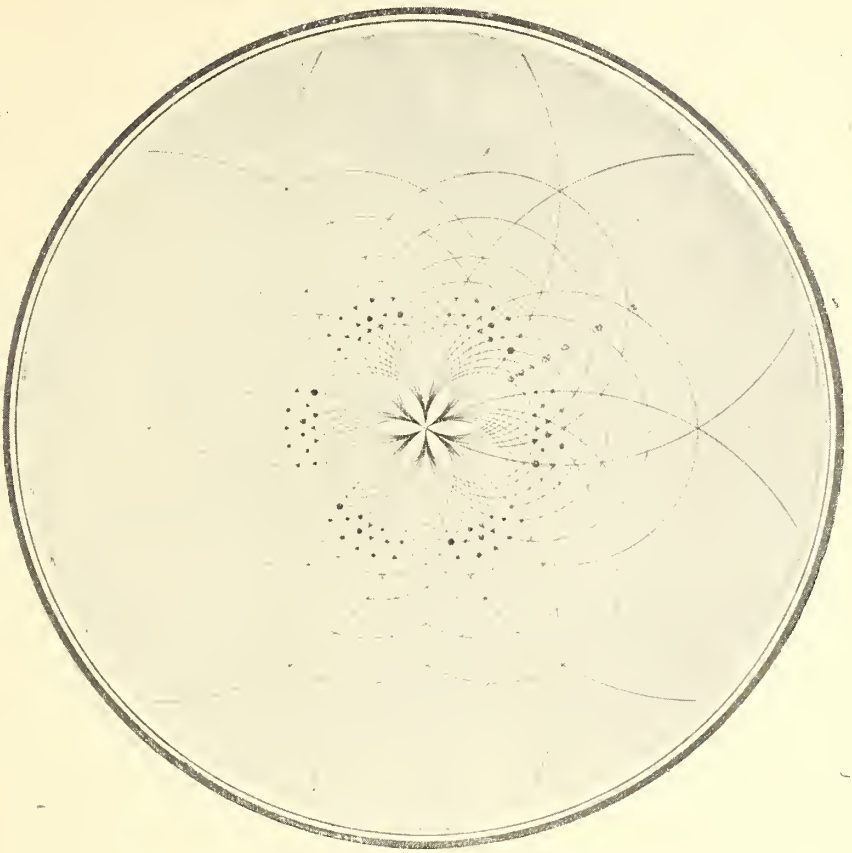


Fig. 3.
Projectie van het door RÖNTGENstralen bij het Erbiumaethylsulfaat (⊥ opt. as) verkregene diffractie-beeld.

grensde plaatjes maken. Een overzicht van enkele der belangrijkste gegevens vindt men in de bijgaande tabel.

§ **6.** Vooreerst blijkt het uit deze gegevens, dat alle deze zouten der zeldzame aardmetalen eene reeks van *volkomen isomorfe* verbindingen vormen. Bovendien is het door zeer zorgvuldige, eenige duizendtallen van hoekmetingen omvattende bepalingen gebleken, dat *de afwijkingen der hoeken van de middelwaarde bij de verschillende individuen van eenzelfde zout, van dezelfde orde zijn als de verschillen van de middelwaarden van overeenkomstige hoeken bij de opeenvolgende termen der isomorfe reeks.* Zoodat dus *praktisch* alle deze zouten *denzelfden* kristalvorm hebben, wier parameters slingeren om de waarschijnlijkste middelwaarde:

$$a : c = 1 : 0{,}5062 \pm 0{,}0012$$

met bedragen, welke niet meer als kenmerkend voor elke kristalsoort beschouwd mogen worden. Derhalve kunnen de verschillen in de molekulaire afstanden bij de ruimte-netten dezer verschillende kristallen, hoogstens van dezelfde orde zijn als de verschillen in hunne *molekuulvolumina*. En nu doet zich daarbij de merkwaardigheid voor, dat, ofschoon de specifieke gewichten dezer zouten in 't algemeen (met uitzondering van het *erbium*zout dat uit een handelsproduct bereid werd, alsmede bij het *cerium*zout), *regelmatig* met het atoomgewicht van 't aardmetaal stijgen of dalen, in die molekuulvolume's, — en derhalve dus ook in de berekende topische parameters [1]), — eene duidelijke *periodiciteit* te voorschijn komt. Omgekeerd zou dit feit, dat door de fig. 4 en 5 grafisch geïllustreerd wordt, tot het

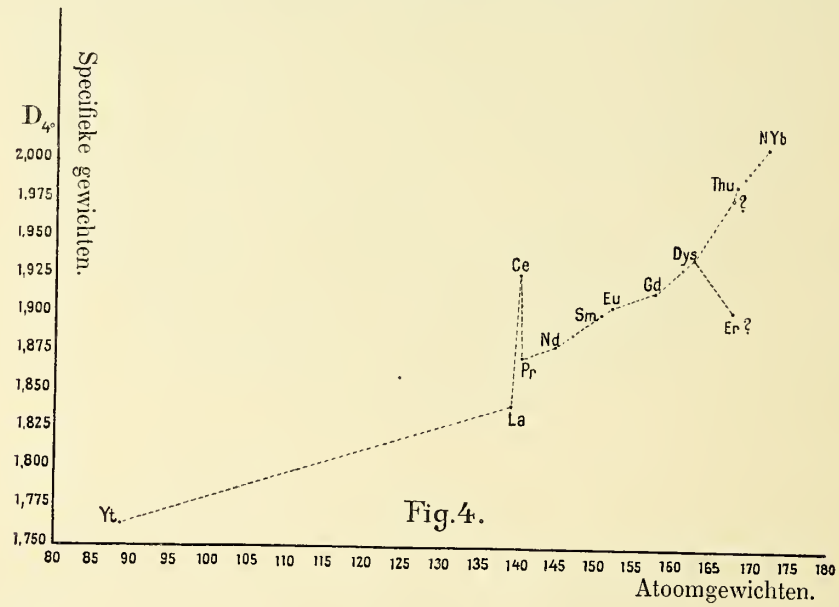


Fig. 4.

vermoeden kunnen voeren, dat de *atoomvolume's* der elkaar substitueerende aardmetalen ook niet maar zonder meer als met 't atoomgewicht in denzelfden zin veranderend mogen gesteld worden, doch dat 't bij nader en méér exakt onderzoek dan tot dusverre geschiedde, mogelijkerwijze zal blijken, dat ook binnen de groep der aardmetalen, de atoomvolume-lijn van LOTHAR MEYER-MEUDELEJEFF eene soort van enkele of meervoudige periodiciteit vertoont.

---

[1]) Berekend volgens: $\frac{1}{2}\chi = \frac{\left(\frac{V}{c}\right)^{1/3}}{2\,sin\,60°}$ en $\omega = \frac{(Vc^2)^{1/3}}{sin\ 60°}$; als „maze" van 't net is het rechthoekig prisma met gelijkzijdig-driehoekige basis (*Bravais*) genomen.

$$a : c = 1 : 0{,}5062 \pm 0{,}0012$$

met bedragen, welke niet meer als kenmerkend voor elke kristalsoort beschouwd mogen worden. Derbalve kunnen de verschillen in de molekulaire afstanden bij de ruimte-netten dezer verschillende kristallen, hoogstens van dezelfde orde zijn als de verschillen in hunne *molekuulvolumina*. En nu doet zich daarbij de merkwaardigheid voor, dat, ofschoon de specifieke gewichten dezer zouten in 't algemeen (met uitzondering van het *erbium*zout dat uit een handelsproduct bereid werd, alsmede bij het *cerium*zout), *regelmatig* met het atoomgewicht van 't aardmetaal stijgen of dalen, in die molekuulvolume's, — en derhalve dus ook in de berekende topische parameters [1]), — eene duidelijke *periodiciteit* te voorschijn komt. Omgekeerd zou dit feit, dat door de fig. 4 en 5 grafisch geïllustreerd wordt, tot het

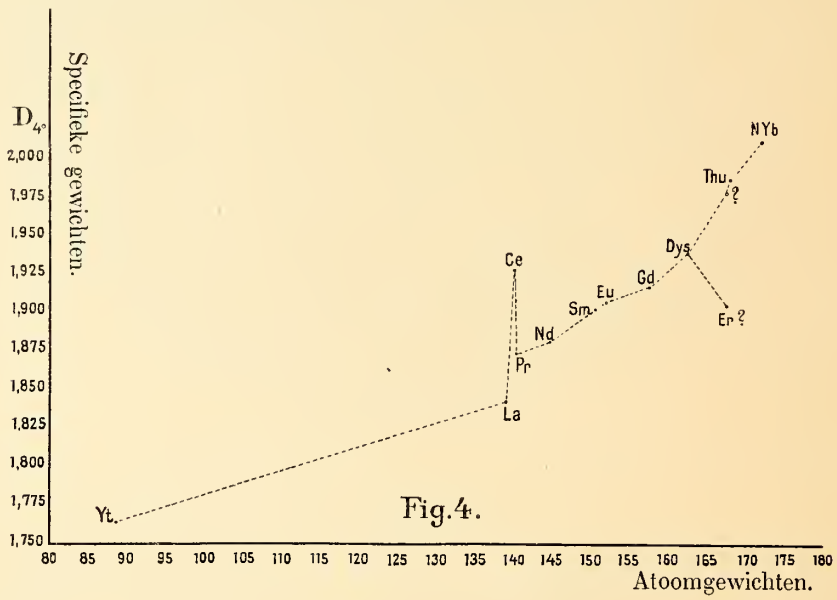


Fig. 4.

vermoeden kunnen voeren, dat de *atoomvolume's* der elkaar substitueerende aardmetalen ook niet maar zonder meer als met 't atoomgewicht in denzelfden zin veranderend mogen gesteld worden, doch dat 't bij nader en méér exakt onderzoek dan tot dusverre geschiedde, mogelijkerwijze zal blijken, dat ook binnen de groep der aardmetalen, de atoomvolume-lijn van LOTHAR MEYER-MEUDELEJEFF eene soort van enkele of meervoudige periodiciteit vertoont.

---

[1]) Berekend volgens: $\frac{1}{2}\chi = \frac{\left(\frac{V}{c}\right)^{1/3}}{2\,sin\,60°}$ en $\omega = \frac{(Vc^2)^{1/3}}{sin\ 60°}$; als „maze" van 't net is het rechthoekig prisma met gelijkzijdig-driehoekige basis (*Bravais*) genomen.

OVERZICHT DER GEGEVENS OMTRENT DE HIER ONDERZOCHTE ZOUTEN VAN HET BERYLLIUM, SCANDIUM, IJZER, EN INDIUM.

No.	Naam van het onderzochte zout.	Symmetrie.	Assenverhouding.	Waargenomen vormen.	Optische Eigenschappen.	Opmerkingen.	No.
1	*Indiumaethylsulfaat*	Monoklien	—	—	Zeer kleine assenhoek; waarschijnlijk kruising der assenvlakken voor blauw en rood. Sterke dispersie: $\rho > v$	Er is *geen* verband tusschen deze zouten en die der zeldzame aardmetalen. Naar alle waarschijnlijkheid zijn deze twee zouten direct isomorf met elkander.	1
2	*Scandiumaethylsulfaat*	Waarsch. monoklien	—	—			2
3	*Berylliumaethylsulfaat* (Spec. Gew. bij 25° is: $d_4^{25} = 1.857$) (basisch zout der formule: $BeO . Be(SO_4 . C_2H_5)_2 + 4H_2O$)	Ditetragonaal-bipyramidaal	$a : c = 1 : 0.6706$	$\{001\}; \{111\}; \{100\}$	Optisch éénassig; dubbelbreking: — $n_o = 1.473$; $n_e = 1.435$. De dubbelbreking is zeer sterk: ongeveer 0.04.	Er is *geen* verband tusschen het kristallonomisch karakter van dit zout en de vorige.	3
4	*Indiumacetylacetonaat*	Rhombisch-bipyramidaal	$a : b = 0.5593 : 1$	$\{110\}; \{010\}; \{001\}$	Het optisch assenvlak is $\{100\}$; kleine assenhoek; + dubbelbreking, dispersie: $\rho < v$.	Deze drie zouten zijn met elkaar *volkomen isomorf*; het *aluminium*zout schijnt met deze verbindingen in de verhouding van isodimorfie te staan.	4
5	*Scandiumacetylacetonaat*	Rhombisch-bipyramidaal	$a : b = 0.5621 : 1$	$\{001\}; \{110\}; \{010\}$	't Optisch assenvlak is $\{100\}$; zeer kleine assenhoek; + dubbelbreking; dispersie: $\rho < v$.		5
6	*Ferriacetylacetonaat*	Rhombisch-bipyramidaal	$a : b = 0.5689 : 1$ $b : c = 1 : 1.2225$ *)	$\{001\}; \{110\}; \{021\}; \{011\}$	't Optisch assenvlak is $\{100\}$; de assenhoek is ca. 50° (*Li*); dubbelbreking: —.		6
7	*Berylliumacetylacetonaat*	Monoklien-prismatisch	$a : b : c = 1.4765 : 1 : 1.3592$ $\beta = 52°20'$	$\{010\}; \{001\}; \{100\}; \{110\}; \{210\}; \{101\}; \{211\}$	Hoogst merkwaardige dispersie van de assenvlakken voor blauwe en roode stralen, en buitengewoon sterke dispersie van alle middellijnen. Kruising van assenvlakken en verwisseling van 1e en 2e middellijnen voor diverse kleuren.	Er is *geen* verband tusschen het kristallonomisch karakter van dit zout en de vorige.	7

*) Volgens metingen van V. von Lang.

OVERZICHT VAN ENKELE GEGEVENS OMTRENT DE AETHYLSULFATEN DER ZELDZAME AARDMETALEN.

No.	Naam van het Element, welks zout onderzocht is.	Assenverhouding.	Waargenomen vormen.	Specifiek gewicht (bij 25° C.)	Molekuulvolume.	Topische parameters.	Brekingsindices.	Opmerkingen.	No.
1	*Yttrium*	1 : 0.5035	$\{10\bar{1}0\}$; $\{11\bar{2}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{20\bar{2}1\}$.	1.764	709.80	6.4737 : 6.5190	$n_0 = 1.493$; $n_e = 1.480$	Bijna kleurloos	1
2	*Lanthanium*	1 : 0.5073	$\{11\bar{2}0\}$; $\{10\bar{1}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{20\bar{2}1\}$; $\{21\bar{3}1\}$; $\{31\bar{2}1\}$.	1.845	733.27	6.5279 : 6.6231	$n_0 = 1.482$; $n_e = 1.473$	Kleurlooze kristallen	2
3	*Cerium*	1 : 0.5075	$\{10\bar{1}0\}$; $\{11\bar{2}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{20\bar{2}1\}$.	1.930	702.27	6.4337 : 6.5303	$n_0 = 1.482$; $n_e = 1.474$	Kleurlooze kristallen	3
4	*Praseodymium*	1 : 0.5058	$\{10\bar{1}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$.	1.876	722.86	6.5033 : 6.5787	$n_0 = 1.486$; $n_e = 1.479$	Smaragdgroene krist.	4
5	*Neodymium*	1 : 0.5068	$\{10\bar{1}0\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{10\bar{1}1\}$.	1.883	724.10	6.5026 : 6.5911	$n_0 = 1.487$; $n_e = 1.479$	Rosa kristallen	5
6	*Samarium*	1 : 0.5072	$\{11\bar{2}1\}$; $\{10\bar{1}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$.	1.904	722.52	6.4961 : 6.5897	$n_0 = 1.490$; $n_e = 1.481$	Bleekgele kristallen	6
7	*Europium*	1 : 0.5058	$\{10\bar{1}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$.	1.909	722.31	6.5016 : 6.5770	$n_0 = 1.494$; $n_e = 1.484$	Kleurloos	7
8	*Gadolinium*	1 : 0.5050	$\{10\bar{1}0\}$; $\{11\bar{2}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$.	1.919	724.07	6.5103 : 6.5753	$n_0 = 1.490$; $n_e = 1.482$	Kleurlooze kristalleu	8
9	*Dysprosium*	1 : 0.5050	$\{10\bar{1}0\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$.	1.942	720.85	6.5007 : 6.5657	$n_0 = 1.495$; $n_e = 1.482$	Kleurlooze kristallen	9
10	*Erbium*	1 : 0.5053	$\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{10\bar{1}0\}$; $\{11\bar{2}0\}$; $\{21\bar{3}1\}$; $\{31\bar{2}1\}$; $\{20\bar{2}1\}$.	1.907	739.6	6.5553 : 6.6247	$n_0 = 1.490$; $n_e = 1.480$	Bleekrose kristallen	10
11	*Thulium*	—	Nog geene meetb. kristallen	1.988	715.23	6.4786 : 6.5588	—	Kleurloos	11
12	*Neoytterbium**)	1 : 0.5079	$\{10\bar{1}0\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{10\bar{1}1\}$; $\{11\bar{2}0\}$; $\{20\bar{2}1\}$.	2.015	704.16	6.4379 : 6.5396	$n_0 = 1.497$; $n_e = 1.483$	Kleurloos	12

*) De assenverhouding en de begrenzingsvormen werden aan een handelspraeparaat bepaald, dat beter gekristalliseerd was dan het neoytterbiumzout in zuiveren toestand, hetwelk steeds sterk oververzadigde oplossingen vormde, waaruit kleine, slecht meetbare zuiltjes kristalliseerden. Alle andere gegevens sub 12 echter, werden aan het zuivere neo-ytterbiumzout bepaald.

Opmerkelijk is de abnormale waarde van d_4° bij 't ceriumzout; bij talrijke herhalingen dezer proefnemingen van 't me ermalen omgekristalliseerde praeparaat, werd die abnormaliteit echter steeds weer teruggevonden.

Dat zulks tot dusverre niet duidelijk is geworden, kan zijn oorzaak vinden in het feit, dat 't zoo uiterst moeilijk is, deze elementen in vol-

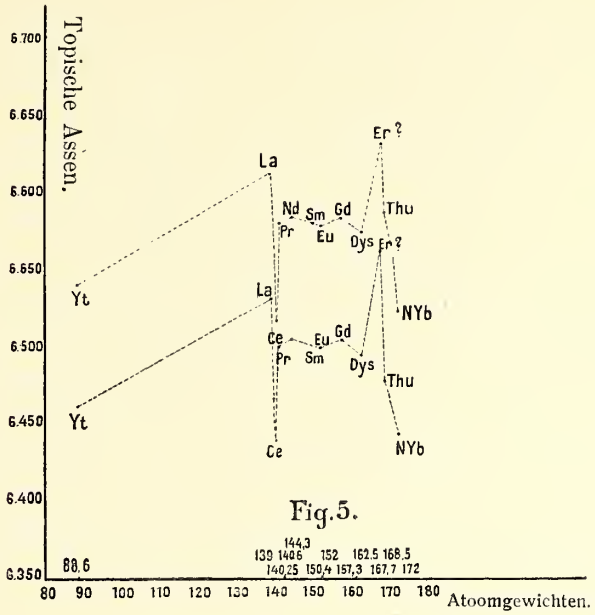


Fig. 5.

komen zuiveren toestand te verkrijgen. Immers zij mengen zich in vasten toestand alle tot isomorfe vaste oplossingen; en gelijk uit Retgers' onderzoekingen wèlbekend is, is het specifiek volume van zulke vaste oplossingen in 't algemeen vloeiend veranderlijk met de samenstelling, en veelal met behulp eener lineaire betrekking tusschen deze en de specifieke volumes der komponenten, te berekenen.

Ook al behoeft dit niet altijd zoo te zijn, zoo kunnen aldus aan chemisch niet-homogeen materiaal getalwaarden gevonden worden, welke tot eene andere afhankelijkheid doen besluiten, als die inderdaad bij volkomen zuivere stoffen zou gevonden worden. Ten tweede zijn voorts de gegevens in de literatuur omtrent de specifieke gewichten van overeenkomstige zouten der zeldzame aardmetalen hoogst gebrekkig en onbetrouwbaar, zooals in de later te publiceeren verhandeling meer uitvoerig zal worden in 't licht gesteld. Op grond van 't thans voorhandene materiaal is 't dus geenszins geoorloofd, om een algemeen parallellisme tusschen atoomgewicht en atoomvolume bij deze reeks van elementen als vanzelfsprekend te veronderstellen.

Het verdient hier bovendien opgemerkt te worden, dat door Urbain in een eenigszins anderen kring van gedachten het bestaan eener zoodanige „periodiciteit" bij zijne spectroscopisch-zuivere oxyden ook voor andere eigenschappen werd in 't licht gesteld. Immers het bleek

hem [1]), dat de *magnetisatie-coëfficienten* μ der oxyden dezer metalen, bepaald volgens de methode van CURIE en CHENEVEAU, en vergeleken met dien van het kobaltsulfaat: $CoSO_4, 7H_2O$, bedroegen ($\times 10^{-6}$):

Voor:	*Nd*	*Sm*	*Eu*	*Gd*	*Tb*	*Dys*
	33,5	6,5	33,5	161	237	290

terwijl deze getallen dan langs 't *holmium* met een nog onbekende, doch waarschijnlijk zéer groote waarde, over 't *erbium*, *thulium*, *neoytterbium* en *lutetium*, gestadig *afnemen*. Omgekeerd is het *lanthanium* diamagnetisch, terwijl 't *praseodymium* eene grootere waarde van μ heeft, dan het *neodymium*. Derhalve bezit dus de kromme, welke het verband tusschen μ en 't atoomgewicht aangeeft, *twee maxima*: één in de *cerium*-groep, en het tweede, veel steilere, in de *yttrium*-groep.

Evenzoo is er eene zoodanige periodiciteit in de *basiciteit* der oxyden op te merken, welke van het *lanthanium* daalt tot aan het *terbium*, dan stijgt tot bij 't *holmium*, (*yttrium*) en *erbium*, om naar 't *neoytterbium* toe vervolgens weder te dalen; daarbij zijn de elementen der reeks gerangschikt naar de stijgende oplosbaarheid hunner aethylsulfaten, dus:

$$- \; La \; \begin{matrix} Ce \\ Pr \end{matrix} \; Nd \; Sm \; (Cerium\text{-groep}).$$

en: *Eu Gd Tb Dys Ho Yt Er Thu Yb* (*Yttrium*-groep)

Dergelijke periodiciteit treedt eveneens op voor de oplosbaarheid van andere zouten dezer metalen, zoo b.v. bij de oxalaten, enz.

Tenslotte kunnen alle deze feiten toch wel de overtuiging geven, dat het niet aangaat, om zonder nauwkeurige en uitgebreide onderzoekingen aan *absoluut zuiver* materiaal, ook met betrekking tot het atoomvolume dezer elementen in hun samenhang met de atoomgewichten, de mogelijkheid eener zoodanige periodiciteit à priori te willen ontkennen; integendeel geven de hier gepubliceerde onderzoekingen allen grond, om eene zoodanige periodiciteit voor zéér waarschijnlijk te houden [2]).

§ **7.** Thans moge hier nog een en ander meegedeeld zijn, omtrent de analoge onderzoekingen bij het *scandium*, het *beryllium* en het *indium*. Oorspronkelijk werd daarbij eveneens getracht, om met behulp

[1]) URBAIN et JANTSCH, Compt. rend. **147**. 1286. (1908).

[2]) In dit verband kan nog opgemerkt worden, dat eene soortgelijke abnormaliteit in de molekulaire volume's der *dubbelnitraten* dezer zelfde, van URBAIN afkomstige oxyden, vóór korten tijd door JANTSCH gevonden is (Zeits. f. anorg. Chemie. **76**, 303. (1912), bij de zouten van het *praseodymium* en van het *neodymium*: de *neodymium*-verbindingen hebben steeds een *grooter* molekuulvolume.

der aethylsulfaten tot het beoogde doel te komen. Inderdaad gelukte het, om de genoemde derivaten van het *scandium* en het *indium* in gekristalliseerden vorm te verkrijgen, welke kristallen echter papierdunne plaatjes van mikroskopische afmetingen waren, ongeschikt voor goniometrische bepalingen, vooral ook, omdat zij altijd tot onontwarbare aggregaten aaneengegroeid zijn. Nochtans was het mogelijk te bewijzen, dat er *geen* verband bestaat tusschen den kristalbouw dezer aethylsulfaten, en die der eveneens driewaardige aardmetalen. De eerste zijn monoklien, en hebben karakteristieke optische eigenschappen, welke als zeer kenmerkend kunnen gelden.

Het *beryllium-aethylsulfaat* staat blijkbaar geheel geïsoleerd ten opzichte van alle andere aethylsulfaten. Het is tetragonaal, en heeft eene afwijkende samenstelling, daar het een *basisch* zout is, met de formule : $Be(SO_4 . C_2 H_5) . BeO + 4H_2O$; de analyse gaf : 14,3% BeO.

§ **8**. Aangezien deze zouten van 't *indium* en *scandium* dus weinig geschikt waren, om gemeten te worden, werden de *acetylacetonaten* bereid. De acetylacetonaten der eveneens trivalente, zeldzame aardmetalen kristalliseeren altijd als fijne, viltachtige naaldjes, welke niet goed meetbaar zijn. In tegenstelling daarmede kristalliseeren de acetylacetonaten der driewaardige metalen *scandium*, *aluminum*, *indium*, *ijzer* in groote, platte kristallen, welke al dadelijk als met elkaar nauw verwant, doch van de eerste groep zéér verschillend, moeten worden aangezien. De metingen bewijzen inderdaad, dat de *scandium*-, *indium*- en *ferri*-zouten direkt isomorf zijn, terwijl het *aluminium*-zout met de genoemde in de betrekking van isodimorfie moet staan. Deze driewaardige metalen behooren (met het *gallium*), dus wel in ééne groep te worden geplaatst, en zijn blijkbaar *niet* onmiddellijk verwant aan de zeldzame aardmetalen. Hiermede kan dus ook de vraag, of het *scandium* tot de groep der zeldzame aardmetalen gerekend moet worden, zoowel op grond van vroegere argumenten (Urbain), als ook op grond van de hier aangevoerde, in *ontkennenden* zin worden beantwoord [1]).

Het *berylliumacetylacetonaat* is monoklien, en is van alle andere acetylacetonaten in algemeen karakter weer zéér ver verwijderd. Deze verbinding is een hoogst merkwaardig object voor optische demonstratie: zij vertoont nl., bij eene enorme waarde der dispersie, verschijnselen van de kruising van assenvlakken, evenals die bij den

[1]) Zie hieromtrent echter ook het zoo juist verschenen onderzoek von R. J. Meyer, Zeits. f. anorg. Chemie **86**. 268, (1914). Het is in verband met het bovenstaande, wel nauwelijks vol te houden, dat *scandium*, *yttrium* en *lanthanium* atoomhomologen zouden zijn.

brookiet voorhanden zijn; doch in overeenstemming met de monokliene symmetrie komt daarbij nu hier nog het effekt van de dispersie der bisectrices.

Aldus heeft men eene merkwaardige kombinatie van gekruiste en horizontale dispersie's, terwijl de orthodiagonaal voor enkele kleuren als eerste, voor andere kleuren als tweede middellijn fungeert. De hoogst zonderlinge optische verschijnselen, welke aldus optreden, zullen in de latere verhandeling door eene figuur aangegeven, en nader besproken worden.

Anorg. Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.
Groningen, 4 Maart 1914.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt, mede namens Mej. D. W. WENSINK, eene mededeeling aan: „*Over eene nieuwe koolwaterstof uit het pinakon van methylaethylketon*". (Voorloopige mededeeling).

Bij de bestudeering van de inwerking van mierenzuur op dit pinakon bleek deze geheel anders te verloopen dan verwacht kon worden. Terwijl toch het gewone pinakon bij deze reactie vrijwel geheel overgaat in pinakoline treedt hier, behalve een pinakoline, in ruime hoeveelheid een koolwaterstof op. Een formiaat van het pinakon kon niet worden afgescheiden.

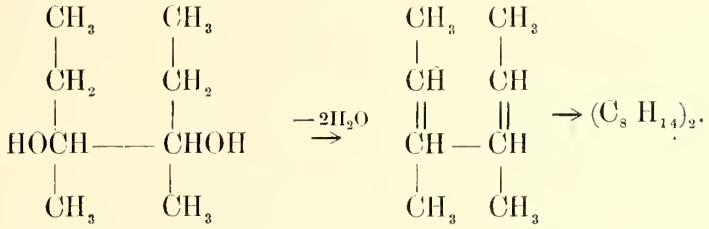
Behandelt men het pinakon van methylaethylketon met een gelijke gewichtshoeveelheid 97 % mierenzuur, dan kleurt zich, bij verwarming vooral, de vloeistof fraai rood en na ongeveer een kwart uur verhitting in een waterbad, scheidt het homogene mengsel zich in twee lagen, waarvan de bovenste bijna ongekleurd is. De onderstaande vloeistof, die donker gekleurd is, geeft, met water verdund, een licht gekleurde bovendrijvende laag. De vereenigde lagen werden met water gewasschen en met potasch gedroogd. Tot 150° werd bij gewone drukking een vloeistof afgedistilleerd, die hoofzakelijk bleek te bestaan uit het pinakoline $(CH_3)_2 . C_2H_5 . C . CO . C_2H_5$.

De rest werd in vacuo gefractioneerd, waarbij als hoofdproduct optrad een zwak geel gekleurde viskeuse vloeistof, kpt.$_{17}$ 130°. Door fractioneering over metallisch natrium werd ten slotte een kleurloos distillaat verkregen met een aangenamen reuk. $d_4^{13.5} = 0.8741$; $n_D^{13.5} = 1.4864$. $MR_D = 72.3$ ber. voor $C_{16}H_{28}$ $\overline{\overline{72}}$ 72.9.

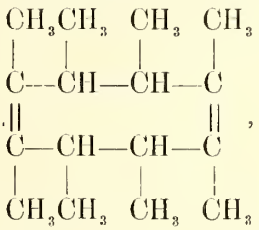
De elementairanalyse gaf: C 86.96, 87.16; H 13.17, 12.82 %. Ber. voor $C_{16}H_{28}$: C 87.27%, H 12.72.%.

De mol. gew. bepaling (door de vriespuntsverlaging van benzol) gaf 216.3 en 207; ber. voor $C_{16}H_{28}$ 220.

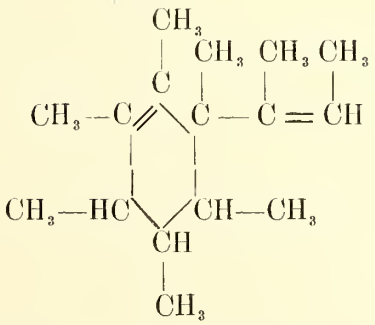
HERSCHMANN [1]) vond, dat door de inwerking van geconcentreerd zwavelzuur bij 0° alleen het pinakoline optreedt, daarentegen bij verhitting met 5% zwavelzuur behalve pinakoline ook eene van 117° tot 121° kokende koolwaterstof C_8H_{14}, die zooals ons bleek, bij verhitting met mierenzuur in een dimeer overgaat, identisch met onze koolwaterstof $C_{16}H_{28}$.



De structuur van de koolwaterstof $C_{16}H_{28}$ zou men zich kunnen denken als die van een octamethylcyclo-octadieen:



dan wel, in verband met de onderzoekingen van LEBEDEV [2]) over polymere koolwaterstoffen, als:



Wij hebben, om te trachten de structuur op te helderen, reeds zeer vele proeven genomen, die echter nog niet tot bepaalde uitkomsten hebben geleid.

Behandelt men de koolwaterstof met broom, dan heeft, zelfs in

[1]) Monatshefte **14**, 233 (1893).

[2]) Journ. Chem. Soc. **104**, p. 1285 (1913). Ref. uit J. Russ. Chem. Soc. **45**, 1249 (1913).

zeer sterke verdunning en bij afkoeling tot —40°, behalve additie steeds ook ontwikkeling van broomwaterstof plaats en het gelukt niet eene goed gedefiniëerde verbinding af te scheiden. Getracht werd het dimeer te reduceeren met natrium en alkohol; het bleek onder die omstandigheden geen waterstof op te nemen. Eveneens pasten wij, tot nu toe te vergeefs, reductie met waterstof onder den invloed van platina of palladium toe.

Evenmin heeft oxydatie met kaliumpermanganaat tot positieve resultaten gevoerd. Proeven om met ozon tot het doel te geraken zijn in gang.

Utrecht. *Org. Chem. Lab. der Univ.*

Anatomie. — De Heer Bolk, biedt eene mededeeling aan van den Heer P. Röthig te Berlijn en den Heer C. U. Ariëns Kappers te Amsterdam: „*Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van Myxine glutinosa.*"

(Mede aangeboden door den Heer Winkler).

De eerste van ons heeft in de verslagen van de Akademie van 27 Sept. 1913 (Vol. XVI v. d. Proceedings pag. 296) bij Myxine glutinosa en eenige Amphibiën de rangschikking der motorische elementen beschreven. Van Myxine werd daarbij de ligging van den trigeminus-facialiskern en van de spino-occipitale celzuil besproken, terwijl het ontbreken van de oogspierkernen en de afwezigheid van den glossopharyngeus behandeld werd. Voor de verklaring van de verhoudingen der vaguswortels en kern bij Myxine werd naar nieuwe onderzoekingen verwezen, die door ons gemeenschappelijk zouden worden uitgevoerd.

Zooals bekend verondersteld mag worden, heeft de vagus van Myxine aanleiding gegeven tot veel moeilijkheden. Toch hopen wij thans door onze talrijke frontale en sagittale seriën in staat te zijn, de centrale verhoudingen op te helderen.

Alvorens onze eigen onderzoekingen mede te deelen is het gewenscht in het kort de meeningen van vroegere onderzoekers weer te geven, ook omdat uit zulk een overzicht het best de moeilijkheden, die dit onderzoek met zich brengt, blijken. Wij zullen uit den aard der zaak ook de andere hersenzenuwen van Myxine weer ter sprake moeten brengen.

De eerste, die het centrale zennwstel van Myxine beschreef was

Anders Retzius [1]). Deze vermelde 3 Oblongata-zenuwen: den vagus, een zenuw van het labyrinth (Tafel VI, l. c., Fig. 7), een huidtak van deze labyrinth-zenuw (Tafel VI, Fig. 8) en meerdere takken van den Trigeminus (p. 397, 400 en 401).

Later beschreef Joh. Müller [2]) bij Petromyzon, Bdellostoma en Myxine nauwkeurig den oorsprong en den periferen loop der zenuwen. Wat Myxine betreft geeft hij bij de bespreking der Oblongata-zenuwen een beschrijving van de uittrede van Trigeminus, Facialis, Acusticus en Vagus (verg. Fig. 4, 5 en 6 op Tafel III l. c. 1838). Zeer interessant in dit werk is de vermelding van een huidtak van den facialis (p. 193 l. c. 1838). Deze mededeeling vereischt nog bevestiging! [3])

Op Joh. Müller volgde Gustaf Retzius [4]), die in 1881 en 1893 een aantal fraai geïllustreerde, zeer belangrijke mededeelingen deed. Juist uit deze voortreffelijke onderzoekingen van G. Retzius blijken de moeilijkheden, die de juiste interpretatie van dit dier met zich mee brengt. Hij zegt toch zelf aan het slot van zijn uitvoerig werk van het jaar 1893 (p. 63) dat hij weliswaar sedert jaren een aantal waarnemingen heeft verzameld omtrent het centrale zenuwstelsel van dit dier, maar dat hij desniettegenstaande zich nog geen algemeen overzicht over de juiste verhoudingen heeft kunnen vormen.

Naar deze uitlating te rekenen is het begrijpelijk dat de opgaven en inzichten der verschillende auteurs, die zich met de studie hiervan bezighielden zoo uiteenloopen.

Gustaf Retzius vindt (evenmin als de eerstgenoemde van ons, in zijn vroegere mededeeling) geen oculomotorius-, trochlearis- of abducens-kern. Als frontaalste Oblongata-wortels vindt hij (p. 60 en Tafel 24, Fig 1—3) twee Trigeminus takken die ieder met een spoelvormig

[1]) A. Retzius, Beitrag zur Anatomie des Ader- und Nervensystems der Myxine Glutinosa (Lin.) (Aus d. Abhandlg. d. Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften Jahrgang 1822 H. 2) Meikel's Archiv für Anatomie u. Physiologie 1826 S. 386—404.

[2]) J. Müller, Ueb. d. eigentümlichen Bau des Gehörorgans bei den Cyclostomen, mit Bemerkungen über die ungleiche Ausbildung der Sinnesorgane bei den Myxinoiden Abhandlg. d. Kgl. Akad d. Wissensch. Berlin 1837 (25. IV. 1836), und: Vergleichende Neurologie d. Myxinoiden, ibidem, 1838 (15. II. 1838).

[3]) Voor de Amerikaansche Myxinoïd Bdellostoma dombeyi geeft Miss Worthington althans aan dat zij geen andere dan viscerale (communis) en motorische vezels in den facialis heeft kunnen waarnemen. Descriptive Anatomy of the Brain and Cranial nerves of Bdellostoma dombeyi (p. 169) Quart. Journ. Micr. Science Vol. 49, 1906.

[4]) G. Retzius. Das Gehörorgan d. Wirbeltiere Bd. I, Stockholm, 1881; Ueb. d. Hypophyse von Myxine Biolog. Untersuchg. Bd. VI; Das Rückenmark von Myxine Biolog. Untersuchg. N. F. Bd. W. 1891; Das Gehirn und das Auge von Myxine Biolog. Untersuchg. N. F. Bd. V 1893.

ganglion voorzien zijn. Hierop volgt een fijne zenuw zonder ganglion (dus motorisch), die hij, evenals Joh. Müller, als Facialis interpreteert. Aan deze motorische VII aansluitend vindt hij weer een wortel met ganglion, welke hij als derde Trigeminus had opvat, waarna de beide, reeds vroeger (1881) door hem beschreven acustische wortels: Ram. anterior en Ram. posterior komen. Veel verder naar achteren komt de stam van den vagus, die geen ganglion heeft. Dorsaal daarvan echter vindt hij een dunnen wortel, die een klein ovaal ganglion heeft (p. 59). Het was hem niet mogelijk den laatstgenoemden wortel tot in zijn eindvertakkingen te vervolgen, maar hij is geneigd dezen als sensibelen vaguswortel te beschouwen.

Na G. Retzius heeft Sanders [1]) het thema weer opgevat. Daar ons het werk van dezen auteur tot nu toe niet toegankelijk was, kunnen wij het alleen citeeren naar de mededeelingen die Holm (l.c. infra) daaromtrent doet. Volgens dezen auteur vond Sanders den V, VII, VIII en X zenuw, onderscheidt hij zich echter in zooverre van Retzius dat hij de achter den eigenlijken vagus intredende wortelen, welke Retzius als spino-occipitale wortels beschouwt, ook nog tot den vagus rekent.

Sanders' verdienste ligt daarin voornamelijk dat hij voor het eerst een beschrijving geeft van de kernrangschikking in de Oblongata, waarin hij twee celgroepen onderscheidt, waarvan een geheel centraal ligt naast de middellijn der oblongata: „ganglia centralia" en een celgroep, die aan den rand der Oblongata ligt: ganglia latero-ventralia, welke laatste zich in verschillende dikte uitstrekt van de intrede van den trigeminus tot aan den vagus.

In Gegenbaur's Festschrift doet Fürbringer [2]) uitvoerige mededeelingen over de spinale, spino-occipitale en vagale wortels (p. 616 en volgende). Wat de Amerikaansche Myxinoid Bdellostoma aangaat, geeft hij in zijn Textfig. 1 een afbeelding van de wortels, waarvan de vagus volgens hem uittreedt met 1—4 wortels (hij teekent er 2) en een overwegend motorisch character bezit (p. 619). Fürbringer zegt dat zijn beschrijving ook voor Myxine geldt. Hij beschouwt den nervus pharyngeus vagi van dit dier als een zenuw, waarvan de hoofd-

[1]) Sanders. Researches on the nervous system of Myxine glutinosa. 1894. London; Williams and Norgate.

[2]) Fürbringer, Ueber die spino-occipitalen Nerven der Selachier und Holocephalen und ihre vergleichende Morphologie. Festschrift für Gegenbaur Teil III 1897 S. 349-766.

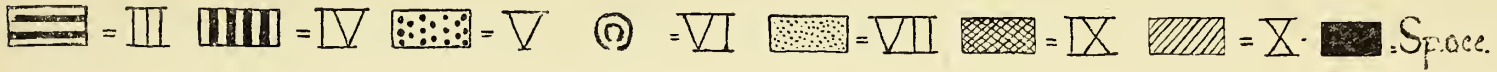
Zijn beschrijving komt zeer overeen met de door Ransom and Thompson gegeven beschrijving van Myxine. On the spinal and visceral nerves of Cyclostomata. Zool. Anz. Bnd IX, 1886.

elementen homoloog zijn met den glossopharyngeus der hoogere dieren, al is bij dit dier een door een IX geïnnerveerde kieuwholte niet voorhanden (p. 624). Hij geeft voor dit dier dus de afwezigheid van een zelfstandigen glossopharyngeus toe, al zullen er elementen van die zenuw opgesloten zijn in den nervus pharyngeus X. [1])

Wat Myxine aangaat wijst Fürbringer op de frontale verschuiving der spino-occipitale elementen. Dit geldt zoowel voor zijn z.g. eerste sensibele spino-occipitale zenuw als voor zijn tweede spino-occipitale zenuw. De eerste treedt volgens hem in op het niveau van den ram. acusticus posterior, de tweede op het vagus-niveau. In tegenstelling met den toestand bij Myxine vindt men bij Petromyzon een tamelijk grooten afstand tusschen vagus en spino-occipitale wortels. Dit verschil, kon volgens Fürbringer op tweeërlei wijze verklaard worden: òf bij Petromyzon ontbreken de voorste spino-occipitale zenuwen van Myxine, òf bij het laatste dier zijn de spino-occipitale zenuwen naar voren opgeschoven. Fürbringer spreekt zich ten gunste van het eerste alternatief uit. Wij zouden hieromtrent willen opmerken: dat wat Fürbringer als voorsten sensibelen spino-occipitalen wortel op het niveau van de ramus posterior acustici beschrijft volgens onze meening geen spino-occipitale zenuw is, ook niet bij Myxine [2]). Het topographisch verschil is dus niet zoo groot als Fürbringer meent, d. w. z. de spino-occipitale zenuwen reiken niet tot in het gebied van de acusticus-intrede. Toch is er een aanzienlijke voorwaartsche verschuiving van spino-occipitale elementen, zooals blijkt uit de vergelijking van ons schema van Myxine met dat van Petromyzon. Volgens onze meening is het overgangsgebied naar het cervicaal merg opgeschoven naar voren. Er heeft een opschuiving plaats gevonden van het vago-spino-occipitale gebied, ten opzichte van het trigemino-faciale gebied, gepaard gaande met een reductie in het otische en postotische gebied. Voor en achterdeel der Oblongata zijn ten koste van het otische en postotische gebied in elkaar geschoven, en bij deze voorwaartsche verschuiving, die o. a. duidelijk uitkomt door een vergelijking van de plaats der vaguskern en spino-occipitale kern van Myxine met die van Petromyzon, konden wel de

[1]) Bij Bdellostoma beschouwt Miss Worthington deze als werkelijke IX-wortel (l. c. p. 172) „lying so close to the vagus that it is difficult to distinguish one from the other". Zij hebben een gemeenschappelijk foramen en (p. 173) „the glossopharyngens runs in the same sheath with the vagus as far as the second branchial arch".

[2]) Ook Miss Worthington geeft op dat dit geen spino-occ. zenuw is bij Bdellostoma, maar de Acusticus *b* d. w. z. een lateralis zenuw. Zie: Quarterly Journal of Microscopical Science Vol. 49, 1906 p. 171 en 175.



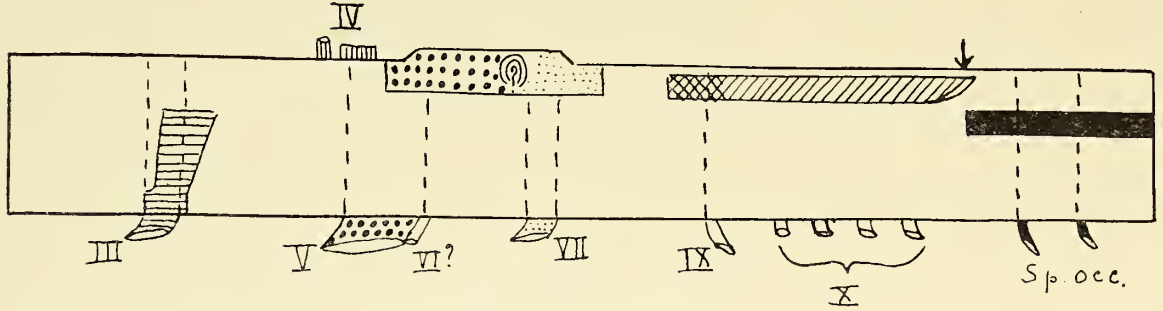


Fig. 1. Petromyzon.

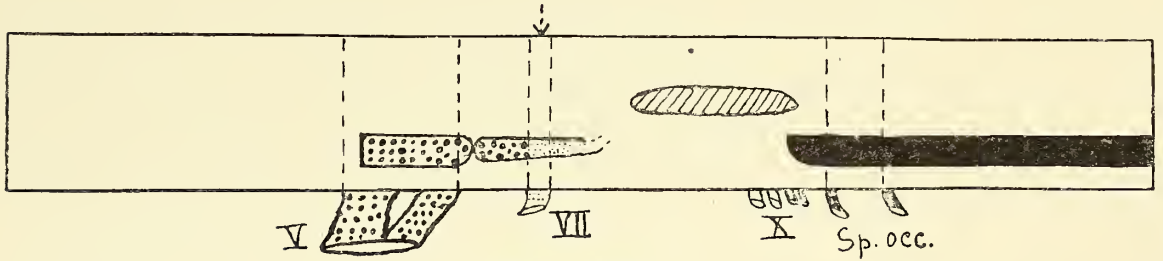


Fig. 2. Myxine.

spino-occipitale wortels de voorwaartsche verplaatsing volgen, maar de vaguswortels niet zoo goed, omdat, zij naar het ons in de preparaten blijkt, te dicht op het oorkapsel liggen. Een gevolg hiervan is dat de spino-occipitale wortels en vaguswortels dichter op elkaar volgen, de 4 of 3 vaguswortelties zelf bovendien ook dichter op elkaar liggen en, inplaats van over gelijkmatige deelen van de vaguskern uit te treden (zooals bij Petromyzon het geval is) alle op het achterste niveau van de vaguskern samengepakt zijn.

Dat inderdaad een verschuiving van het geheele achterste centrale oblongatagebied naar voren heeft plaats gevonden en niet alleen van de centrale spino-occipitale celzuil blijkt daaruit, dat de verhouding aan de voorpunt van de spino-occipitale celzuil tot de achterpunt van de vaguszuil in Myxine dezelfde gebleven is als in Petromyzon. De opeendringing, wij herhalen het, moet hebben plaats gevonden in het otische en direct postotische gebied en ook de vaguswortels zouden ongetwijfeld deze voorwaartsche verschuiving gevolgd hebben indien hare ligging, bijna direct op de oorkapsel, het niet belette. De oorzaak van de toenadering van het praeotische en postotische oblongatagebied is misschien in de sterke reductie v. h. acustico-laterale oblongatagebied[1]) te zoeken (zie verder beneden).

De rangschikking van de kernen zullen wij thans bespreken en daaraan toevoegen een discussie van de beschrijving van Holm[2]), wiens werk, in 1902 verschenen, zeker wel een der beste is dat tot nu toe over dit onderwerp verscheen, al kunnen wij ons niet in alle opzichten daarmee vereenigen.

Holm wijst er op, dat de centrale motorische zuil van het ruggemerg frontaalwaarts vervolgd kan worden (vergelijk ook onze figuur 10); lateraal van haar voorste punt ligt het caudale einde van wat reeds Sanders beschreef als laterale resp. latero-ventrale celzuil (zie onze fig. 9).

Holm deelt nu deze laterale celzuil, die wij de visceraal-motorische celzuil zullen noemen, in twee hoofdgroepen in: een frontale en een caudale. De frontale hoofdgroep deelt hij weer in twee ondergroepen, de caudale in drie ondergroepen in. Wij kunnen hem in deze slechts zoover volgen dat ook wij twee hoofdafdeelingen onderscheiden (zie Fig. 2 en Fig. 3) en de voorste hoofdgroep weer in twee ondergroepen indeelen. In de caudale viscero-motorische hoofdgroep

[1]) Vergel. ook Ayers and Worthington: The finer anatomy of the brain of Bdellostoma dombeyi I. The acustico-lateral system. American Journal of Anatomy vol. VIII, 1908.

[2]) J. F. Holm. The finer Anatomy of the nervous system of Myxine glutinosa. Morpholog. Jahrbuch Bnd. 29, 1902.

kunnen wij echter geen ondergroepen onderscheiden. Deze is voor zoover wij zien geheel continu (zie Fig. 3: nucl. X mot.).

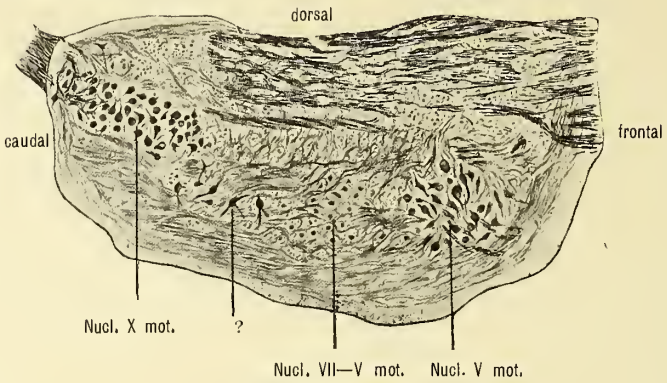


Fig. 3.

Myxine glutinosa Sagittale Coupe. Vergr. 30 : 1.

Holm onderscheidt bovendien een naast den ventrikel in het rostrale deel der oblongata gelegen kern en laat hierin een gedeelte van den motorischen trigeminuswortel ontstaan, terwijl hij een tweede deel van den motorischen trigeminus ziet ontstaan in een kern welke ongeveer ter hoogte van het acusticus-ganglion in het laterale gedeelte van de oblongata ligt. Deze beide motorische V kernen van Holm zouden dus zeer ver uit elkaar liggen en bovendien de voorste naast den ventrikel, de achterste lateraal (vergelijk zijn Fig. 20 op Tafel 21 : Nc I m. N V en Nc II m. N V). Wij kunnen ons met deze interpretatie niet vereenigen, evenmin als met zijn beschrijving den motorischen Facialis betreffende.

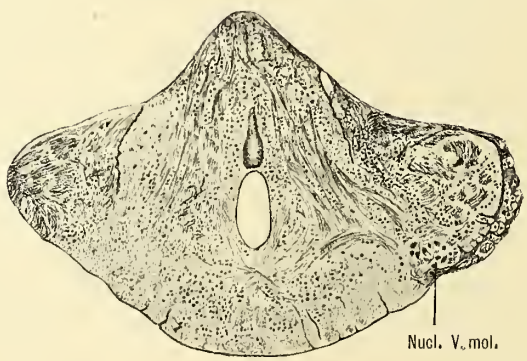


Fig. 4.

Myxine glutinosa. Vergr. 20 : 1.

Frontale Coupe door het voorste deel van de motorische V-Kern.

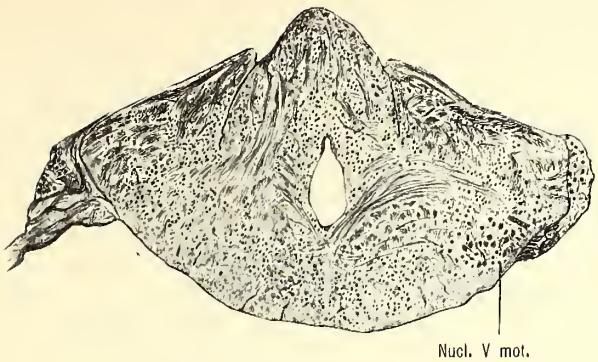


Fig. 5.

Myxine glutinosa. Vergr. 30 : 1.

Frontale Coupe door het midden van de mot. V-Kern (caudaler dan Fig. 4).

Holm schrijft toch aan den motorischen facialis ook twee kernen toe (l. c. 389), en uit zijn beschrijving daarvan blijkt nu ten duidelijkste dat hij de voorste ongemengde V kern van ons als VII kern beschouwt. Deze zendt toch (ook volgens zijn teekeningen) haar wortel uit het frontaalste deel van den bulbus, zooals Fig. 21 Tafel 21 van dezen schrijver toont. Het lijdt in het geheel geen twijfel dat zijn beide VII wortels (VII*a* en VII*b*) motorische trigeminuswortels zijn. Holm geeft ook aan dat de tweede facialiskern in het verlengde van de eerste ligt, niet compleet daarvan gescheiden en uit ietwat kleinere deelen bestaat, welke beschrijving volkomen juist is voor

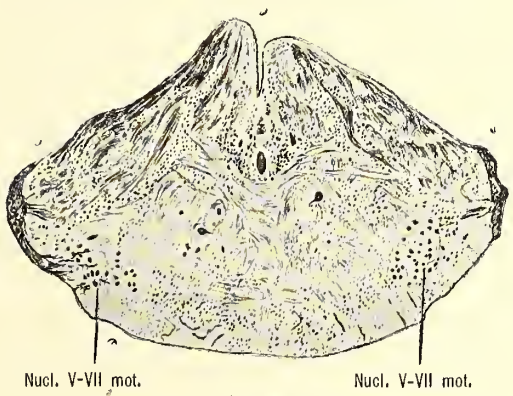


Fig. 6.

Myxine glutinosa. Vergr. 20 : 1.

Frontale Coupe door de mot. VII-Kern.

de kern van den tweeden motorischen trigeminuswortel, die in zijn achterste gedeelte (Fig. 3 en 6) motorische VII cellen bevat. Ook wij waren aanvankelijk geneigd deze kern alleen als VII-kern te beschouwen,

maar een herhaald onderzoek onzer seriën heeft ons bewezen dat slechts een gedeelte daarvan als zoodanig beschouwd mag worden en het grootste deel van deze kern ook nog als V kern, en wel van den tweeden wortel daarvan beschouwd moet worden [1]).

Ons resultaat is dus dit, dat de door Holm als motorische V kernen beschreven celgroepen geen motorische V kernen zijn en dat van de beide door hem als VII kernen beschreven kerngroepen, de voorste een zuivere motorische V kern is, en de achterste een gemengde mot. V—VII kern. Deze vereeniging van trigeminus facialiscellen in het achterste gedeelte der voorste viscerale zuil is ook bij Petromyzon regel (zie Fig. 1).

Daar wij ons alleen ten doel stellen in deze mededeeling de motorische wortels en hunne kernen te beschrijven, kunnen wij hier den acustico-lateralis overslaan en dadelijk overgaan tot den vaguskern.

Zooals van zelf spreekt kan men zonder onderzoek van het perifere zenuwstelsel en de spieren niet uitmaken of een mot. glossopharyngeuswortel aanwezig is of niet. Wij kunnen slechts opmerken dat onze waarnemingen een reductie van het aantal wortels van de vagus-groep aantoonden, die bij Myxine slechts drie à vier, bij

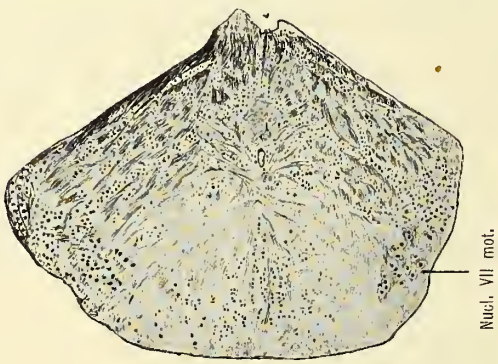


Fig. 7.
Myxine glutinosa Vergr. 20 : 1.
Frontale Coupe door de mot. VII kern, caudaler dan Fig. 6.

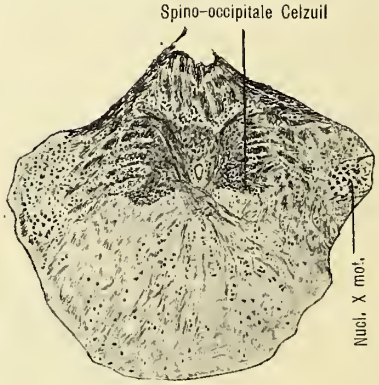


Fig. 8.
Myxine glutinosa Vergr. 20 : 1.
Frontale Coupe door de mot. X kern.

Petromyzon, met inbegrip van den glossopharyngeus minstens 5 à 6 zijn. Dit gecombineerd met het feit dat de achterste viscerale celzuil een duidelijke verkorting heeft ondergaan, pleit zeer voor de opvatting, ook door Johnston [2]) verdedigd, dat de glossopharyngeus, zelfs misschien ook het voorste worteltje van den vagus sensu strictiori òf

[1]) De beide motorische V wortels zijn slechts bij de intrede in de oblongata van elkaar gescheiden. Direct perifeer daarvan vereenigen zij zich.

[2]) Johnston: Note on the presence or absence of the glosso pharyngeal nerve in Myxinoïds. Anatomical Record Vol. II, 1908.

zeer sterk gereduceerd is of ontbreekt. Dit is des te meer waarschijnlijk omdat de verkorting van de achterste visceromotorische celzuil aan de voorpunt daarvan heeft plaats gevonden (caudaal grijpt zij toch even ver over de spino-occipitale zuil heen als bij Petromyzon). (Fig. 1*a* en 2*a*).

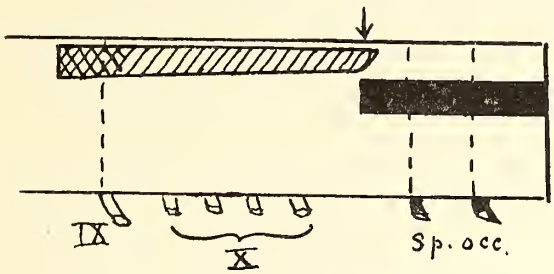


Fig. 1*a*.

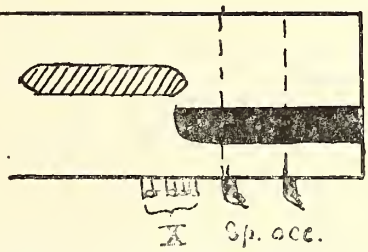


Fig. 2*a*.

Toonende de reductie van het voorste deel der vaguszuil.

De reductie der twee voorste wortels van dit systeem, mitsgaders de reductie van de voorpunt der correspondeerende celzuil komt overeen met de waarneming dat de beide kieuwzakken achter de hyomandibulaire kieuwboog geaborteerd zijn bij Myxinoïden [1]).

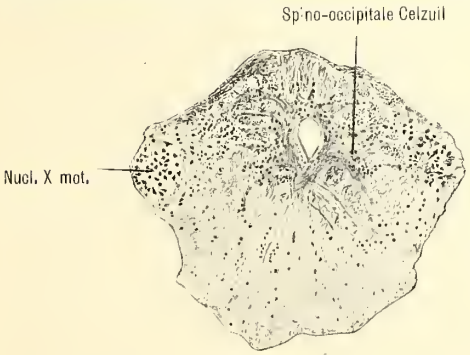


Fig. 9.
Frontale Coupe door den Nucl. X mot. (caudaler dan Fig. 8).

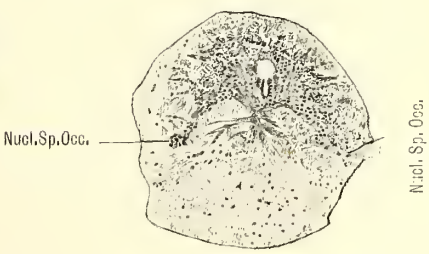


Fig. 10.
Myxine glutinosa Vergr. 20 : 1.
Frontal

[1]) Zie voor den bouw van deze dieren Ayers : Bdellostoma dombeyi. Woodshole lectures for 1893.

Worthington : Contribution to our knowledge of the myxinoïds. American Naturalist Vol. 39. — 1905.

Stockard : The development of the Mouth and Gills in Bdellostoma Stouti American Journal of Anat. Vol. V ; 1906: zie inzonderheid p. 511, fig. 33—36.

Wat de celzuil zelve betreft, zoo begint deze vrij dicht achter den achterkant van de gemengde V—VII kern, overeenkomstig de reductie, die in het acustico-lateralis gebied van de Oblongata heeft plaats gevonden. De vaguszuil ligt echter in een hooger niveau dan de V—VII kern. Enkele cellen liggen tusschen beide celgroepen in.

Het celtype van de vaguszuil is kleiner dan dat van de voorste trigeminuskern, ongeveer van dezelfde grootte als dat van de gemengde V—VII kern. Het cellichaam kleurt zich in onze Bielchowsky preparaten iets donkerder. De voorpunt van de vaguszuil is niet het grootst, noch zijn de cellen ervan daar het best ontwikkeld. Het schijnt dat de vaguszuil haar beste ontwikkeling, zoowel wat aantal cellen, als wat hun omvang betreft, heeft in zijn middenste gedeelte.

Een indeeling in drie afdeelingen, zooals Holm die aangeeft, kunnen wij echter niet constateeren.

Tenslotte moeten wij ons met Holm daarin vereenigen, dat de opvatting van Sanders onjuist is, dat de kleine ventro-lateraal uittredende wortel in het achterste X gebied ook een vagus worteltje zou zijn.

Dit is ongetwijfeld een spino-occipitale zenuw (verg. ook Holm p. 395).

Dat de spino-occipitale zuil (Fig. 10) zich bij Myxine een eindweegs in de vagusstreek uitstrekt werd ook door Edinger[1]) aangegeven (l.c. p. 28).

Ook moeten wij Holm daarin gelijk geven dat de op dit niveau intredende achterste sensibele-wortel als sensibele spino-occipitale wortel, niet als sensibele vaguswortel moet worden opgevat. Onze argumenten hiervoor zijn deze: 1°. komt de dikte harer vezelen overeen met die van de spinale sensibele wortels; 2°. komt de plaats van intrede en het frontaalwaarts opstijgende verloop der vezelen overeen met die van de spinale zenuwen en 3°. voegen deze vezelen zich intracerebraal toe aan het areaal van de opstijgende spinale sensibele vezelen.

Ten slotte willen wij erop wijzen dat ook de grovere morphologie van de oblongata van dit dier wijst op de ineenschniving waaraan het centrale zenuwstelsel blootstaat. Evenals dit in de overige hersendeelen het geval is, is de 4de ventriculaire ruimte tot een minimum beperkt. Daarbij doet zich echter nog de eigenaardigheid voor dat de achterkant van het middenhersendak (een cerebellum komt hier in het geheel niet voor) een eindweegs inschuift tusschen de dorsolaterale kanten van de oblongata en zoo vast daartegen aanligt dat er nauwelijks eenige ruimte overblijft voor piaal weefsel.

[1]) Edinger: Das Gehirn von Myxine glutinosa. Abhandlungen der Preussischen Akademie der Wiss. 1906.

Achter de caudale punt van dit middenhersendak sluiten dan die dorso-laterale oblongatawanden direct te zamen. Men kan van een eigenlijken calamus scriptorius nauwelijks spreken. Het uiteenwijken van de dorso-laterale bulbusranden vindt alleen daar plaats waar het middenhersendak zich als een wig daartusschen schuift (op de plaats van het pijltje in Fig. 2). Daar er bij dit dier, met zijn atrophisch tectum en afwezig cerebellum geen sprake van is, dat dit inschuiven van het middenhersendak tusschen de oblongataranden een gevolg zou zijn van een achterwaartsche vergrooting der middenhersenen, moet dit beeld wel voornamelijk verklaard worden door het ineendrukken der oblongata, door de voorwaartsche verschuiving van de achterste oblongatahelft, die ook zoo duidelijk blijkt uit de voorwaartsche verschuiving van de spino-occipitale celzuil en wortels en uit de voorwaartsche verschuiving van de vaguskern, die ondanks het feit dat zij aan haar frontaal einde verkort is, toch nog verder frontaalwaarts reikt dan bij Petromyzon.

Alles spreekt hier inderdaad ervoor dat er sterke secundaire veranderingen hebben plaats gevonden.

Ook de ligging der motorische kernen is geenszins primitief. De primitieve plaats van de trigeminus, facialis en vaguskernen is dorsaal, bij het ependym van den ventrikel, zooals dit bij Petromyzon gevonden wordt.

Bij Myxine liggen de V en V—VII-kernen ventro-lateraal en de vaguskern lateraal, een toestand die slechts door secundaire in casu ongetwijfeld functioneele reflectorische invloeden verkregen kan zijn. De invloed, die hier deze ligging heeft veroorzaakt is ongetwijfeld de sterke ontwikkeling van den sensibelen descendeerenden trigeminus wortel, die èn zelf èn door zijn secundaire neuronen het geheele beeld der oblongata beheerscht. Deze descendeerende trigeminuswortel is des te sterker in zijn invloed omdat anderzijds het eigenlijke viscerale sensibele systeem hier relatief armelijk ontwikkeld is.

Wij weten toch dat de aanwezigheid van een sterke dorso-mediale viscero-sensibele kern een grooten invloed op het dorsaal blijven der viscero-motorische motorische cellen uitoefent, getuige de verhoudingen bij de selachiers,

Het overwegen van den neurobiotactischen invloed der ventro-laterale sensibele systemen heeft de ligging der ventro-laterale en laterale viscero-motorische zuil tengevolge gehad.

Wij kunnen ons dan ook niet goed vereenigen met de opvatting van Holm dat Myxine een primitievere vorm der Cyclostomen zou zijn dan Petromyzon.

Onze resultaten samenvattend komen wij tot de conclusie:

De motorische oogspierkernen ontbreken geheel.

De motorische trigeminuskern bestaat in overeenstemming met de centraal aangeduide splitsing van zijn wortel uit twee deelen, die niet compleet van elkaar gescheiden zijn.

In het tweede deel van de motorische V-kern liggen ook de motorische VII-cellen, die weinig in aantal zijn.

Deze kernen liggen ventro-lateraal onder den invloed van de sensibele V. Een centrale V-kern (HOLM) komt niet voor.

De vago-glossopharyngeus zuil is evenals de spino-occipitale celzuil sterk naar voren verschoven. Door de ligging van het oorkapsel kon deze verschuiving slechts gedeeltelijk door de vaguswortels gevolgd worden, die op elkaar geschoven zijn. De spino-occipitale wortels vonden daarentegen voor deze frontale verplaatsing geen verhindering.

De motorische vaguszuil is aan haar voorkant zeer verkort, hetwelk hoogst waarschijnlijk samenhangt met een afwezigheid of sterke reductie van een motorischen glossopharyngeus en misschien ook van een voorste vagus (JOHNSTON) in verband met de afwezigheid of reductie der beide voorste posthyomandibulaire kieuwzakken (STOCKARD).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan mededeeling N° 140*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: C. A. CROMMELIN. „*Isothermen van eenatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van vast argon tot* — 205°."

(Mede aangeboden door den Heer J. P. KUENEN).

De dampspanningen van vast argon, die hieronder worden medegedeeld, vormen eene uitbreiding en herhaling van degene, die bij eene vorige gelegenheid werden gepubliceerd.[1])

De metingen werden verricht in den gebruikelijken dampspanningstoestel voor lage temperatuur.[2])

[1]) C. A. CROMMELIN, Zittingsversl. Oct. 1913, Comm. N°. 138*c*. Eene herhaling van de metingen bleek wenschelijk toen, kort na de eerste publicatie, twijfel rees aan de juistheid van de bepalingen bij de laagste temperaturen (zie noot op p. 23 van Comm. N°. 138*c*). Het hernieuwde onderzoek bracht aan het licht, dat die twijfel gerechtvaardigd was en dat de waarneming bij — 206°.04 geheel onjuist en die bij — 179°.62 niet bijzonder nauwkeurig moet genoemd worden. De overige waarnemingen van Comm. N°. 138*c* sluiten goed bij de nu gepubliceerde aan. De vermoedelijke oorzaak van de fouten is geweest, dat er, bij het werken bij lagen druk, lucht bij het argon is gelekt; hoe het echter mogelijk is geweest, dat dit gedurende de metingen niet is gemerkt, weet ik niet te verklaren.

[2] H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK, Zittingsversl. April 1908. Comm N°. 107*a*.

De manometer, waarmede de druk gemeten werd, was geconstrueerd naar het voorbeeld van dien, welke door den Heer G. Holst bij zijne weldra te publiceeren metingen over ammoniak en chloormethyl gebruikt werd, en waardoor volstrekte zekerheid tegen lekken verkregen is.

Aangaande de wijze, waarop de metingen werden verricht, valt niets bijzonders op te merken; ik verwijs daarvoor naar de vorige, reeds geciteerde verhandeling. Opmerking verdient het echter, dat de temperaturen gemeten werden met een goudweerstandsthermometer, aangezien voor temperaturen beneden — 200° goud boven platina de voorkeur verdient.

Deze goudweerstandsthermometer was zeer zorgvuldig vergeleken met den standaard platinaweerstandsthermometer Pt_I.

Voor de meting en berekening der temperaturen, alsmede voor de bovenvermelde vergelijking der beide weerstandsthermometers betuig ik den Heer P. G. Cath, assistent aan het natuurkundig laboratorium, gaarne mijn hartelijken dank.

In tabel I vindt men de uitkomsten der waarnemingen en tevens de afwijkingen van de formule van Rankine-Bose

$$log\, p_{\text{koex.}} = a_{RB} + b_{RB}\, T^{-1} + c_{RB}\, T^{-2} + d_{RB}\, T^{-3},$$

met de coëfficienten

$$a_{RB} = + 6.6421 \qquad c_{RB} = - 0.67743 \times 10^4$$
$$b_{RB} = - 3.7181 \times 10^2 \qquad d_{RB} = + 0.28034 \times 10^6$$

TABEL I. *Dampspanningen van vast argon.*

Datum 1913	N°.	θ (Celsius in Kelvingraden)	p_{koex} in atm. int.	p_{koex} in cm. kwik	Afwijkingen van p_{koex} in % van p_{koex} *(R)*	
					Formule Rankine-Bose	Formule Nernst
26 Nov.	XXIII	- 189.64	0.6554	49.78	+0.20	+1.33
	XXIV	191.31	0.5175	39.30	—0.19	- 0.11
	XXVI	195.60	0.2749	20.88	+0.35	—1.33
	XXVII	197.25	0.2153	16.35	+2.16	+0.15
28 Nov.	XXVIII	200.97	0.1113	8.456	—0.94	—2.27
	XXIX	202.21	0.08931	6.783	—0.89	—1.49
	XXX	203.78	0.06740	5.119	—0.04	+0.59
	XXXI	205.32	0.05043	3.830	+0.36	+2.79

en die van de formule van NERNST (opgevat als zuiver empirische formule)

$$\log p_{\text{koex.}} = \frac{A}{T} + BT + D \log T + C$$

met de coefficienten

$$A = -567.49 \qquad C = +20.851$$
$$B = +0.010899 \qquad D = -6.9057.$$

(De coefficienten van deze beide formules gelden voor p in cm. kwik).

De aansluiting aan de formule, die SACKUR uit het warmte-theorema van NERNST heeft afgeleid

$$\log p = -\frac{\lambda}{2.3\,RT} + \frac{c_p}{R}\log T - \frac{1}{2.3\,R}\int_0^T \frac{c}{T}\,dT + C + \frac{c_p}{2.3\,R}$$

wordt als volgt (tabel II):

TABEL II.

θ	$p(W)$	$p(R)$
—189.64	0.655	0.618
191.31	0.518	0.507
195.60	0.275	0.286
197.25	0.215	0.226
200.97	0.111	0.141
202.21	0.089	0.124
203.78	0.067	0.107
205.32	0.050	0.094

Voor uitvoerige bijzonderheden over de wijze, waarop de berekening van deze getallen is geschied, verwijs ik naar de vorige mededeeling. Zooals men ziet is de aansluiting bij de hoogere temperaturen bevredigend, terwijl bij de lagere temperaturen de procentische afwijkingen zeer groot worden.

Ten slotte heb ik nog berekend de sublimatie-warmten van vast argon en wel uit de vereenvoudigde formule van CLAPEYRON-CLAUSIUS,

$$\lambda_{\text{sol.-vap.}} = \frac{RT^2}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex.}}.$$

Rekent men nu $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex.}}$ uit volgens de zooeven medegedeelde formule van RANKINE-BOSE, dan vindt men voor de sublimatie-warmten bij de verschillende waarnemingstemperaturen in calorieën per graad en per gram stof:

TABEL III.

Berekende sublimatie-warmten van argon.

θ	$\lambda_{\text{sol.—vap.}}$
—189.64	47.36
191.31	47.16
195.60	46.58
197.25	46.31
200.97	45.59
202.21	45.32
203.78	44.93
205.32	44.51

Ten slotte betuig ik gaarne mijn hartelijken dank aan Prof. H. KAMERLINGH ONNES voor zijn voortdurende belangstelling in mijn werk.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement No. 36 bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. „*De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas*".

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ).

§ 1. In Suppl. No. 33 (Dec. 1913) werd o.a. de uitdrukking voor de entropie, S, van een eencomponentig gas, zooals zij volgt uit de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de moleculaire translatiebeweging, nader beschouwd. Daarbij werd van moleculaire rotaties en van intramoleculaire bewegingen afgezien.

Gelijk aldaar werd opgemerkt, hangt de chemische constante samen met de additieve constante, die bij de ontwikkeling van S voor de hooge temperaturen optreedt. Deze mededeeling heeft nu ten doel, te doen zien dat de waarde, die aldus voor de chemische constante uit de aldaar opgestelde uitdrukking voor de entropie, welke overigens door TETRODE reeds werd gegeven, wordt afgeleid, met waarden van deze constante, die aan de experimenteele gegevens betreffende dampspanningen van eenatomige gassen beantwoorden, in bevredigende overeenstemming is.

§ 2. We zullen ons in deze mededeeling beperken tot de beschouwing van eenatomige gassen. Wanneer men voor de energieverdeeling eene der temperatuurfuncties aanneemt, die in de theorie der quanta optreden, dan kan men zich voorstellen dat de moleculaire rotatiebeweging, in het bijzonder ook voor de eenatomige moleculen van een eenatomig gas, met b. v. de translatiebeweging in warmteevenwicht is. Neemt men daarbij in het bijzonder die, door PLANCK gegeven, temperatuurfunctie aan welke eene nulpuntsenergie in zich sluit, dan vertegenwoordigen de moleculaire rotaties ook in een eenatomig gas, bij de temperaturen waarbij deze onderzocht zijn, in verhouding tot de moleculaire translatiebewegingen een zeer aanmerkelijk bedrag aan energie. De karakteristieke temperaturen (Θ_0, zie Suppl. No. 32a), die de rotatieenergie volgens die voorstelling beheerschen, zijn intusschen, in verband met het kleine traagheidsmoment der eenatomige moleculen, zoo hoog, dat bij de zooevengenoemde temperaturen de energie der rotatie dier moleculen van de betreffende nulpuntsenergie nog niet merkbaar afwijkt. Iets dergelijks geldt voor de bewegingen binnen het atoom. De bijdragen tot de entropie te danken aan deze rotaties van en bewegingen binnen het atoom kunnen dan gelijk nul gesteld worden. We zullen ons beperken tot het temperatuurgebied waarbinnen dit het geval is.[1])

We zullen verder denken te doen te hebben met een *ideaal* eenatomig gas, zoodat we van termen, te danken aan den invloed van het eigen volume en van de onderlinge attractie der moleculen, kunnen afzien.

De entropie voor een zoodanig gas wordt dan, wanneer men uitgaat van de in Suppl. N°. 30a opgestelde hypothesen, bepaald door de in Suppl. N°. 33 § 2a gegeven uitdrukkingen.

[1]) Volgens de metingen van PIER betreffende de specifieke warmte van argon, strekt dit temperatuurgebied zich voor dit gas uit tot minstens 2300° C. Gelijk Prof. EINSTEIN in eene discussie opmerkte, zou het onderzoek bij hooge temperaturen van de specifieke warmte van een eenatomig gas met hoog atoomgewicht zooals b.v. kwik van groot belang zijn.

§ 3. In de eerste plaats zij nu opgemerkt, dat, zooals reeds in Suppl. N°. 33 § $2a\beta$ werd vermeld, het invoeren van de nulpuntsenergie geene wijziging brengt in de waarde die voor de chemische constante gevonden wordt. De vergelijking van de berekende waarde dezer constante met de waarde, die b.v. door SACKUR in overeenstemming met experimenteele gegevens gevonden werd, kan dus geen criterium leveren tusschen de toepassing van de formule van PLANCK met en zonder nulpuntsenergie. [1]).

§ 4. Schrijft men de voor hooge temperaturen geschikte reeksontwikkeling voor S: vergel. (14) van Suppl. N°. 33, in den vorm

$$\left.\begin{array}{r} S = C_s + Nk\,ln\,v + {}^3/_2\,Nk\,ln\,T + \\ + \text{ termen van kleinere orde van grootte} \end{array}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dan is

$$C_s = Nk\left(4 + \frac{3}{2}\,ln\,\beta M\right). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Uit vergel. (13) van Suppl. N°. 33 met vergel. ($18a$) van Suppl. N°. $30a$ volgt

$$\beta = \frac{3}{5Nk}\frac{k^2}{h^2}\left(\frac{4\pi}{9N}\right)^{2/3}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hiermede wordt de entropieconstante

$$C_s = Nk\left\{4 + ln\,\frac{4\pi}{9}\,\frac{k^3}{Nh^3}\left(\frac{3M}{5Nk}\right)^{3/2}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Met de waarden $N = 6.85.10^{23}$ (volgens PERRIN), $k = 1.21.10^{-16}$, $\frac{h}{k} = 4.86.10^{-11}$, die in Suppl. N°. $30a$ werden aangenomen, gaat (4) met $Nk = R$ over in

$$C_s = R\left\{\frac{3}{2}\,ln\,M - 7.43\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

Ontleent men aan MILLIKAN [2]) de waarden $N = 6.06\,.\,10^{23}$, $k = 1.37\,.\,10^{-16}$, $\frac{h}{k} = 4.83\,.\,10^{-11}$, dan vindt men

$$C_s = R\left\{\frac{3}{2}\,ln\,M - 7.285\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5b)$$

Voor de chemische constante C_{NE}, die uit C_s gevonden wordt volgens de betrekking [3])

---

[1]) Prof. SOMMERFELD verzoekt mij mede te deelen, dat hij de zinsnede: Nebenbei sei bemerkt enz. op p. 139 van: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, Leipzig und Berlin 1913, wenscht te zien vervallen.

[2]) R. A. MILLIKAN, Physik. ZS. 14 (1913), p. 796.

[3]) Vergel. O. SACKUR, Ann. d. Phys. (4) 40 (1913), p. 79.

$$C_{\mathrm{NE}} = \frac{C_s - 2.5R + R\,ln\,Nk}{R\,ln\,10}$$

wordt gevonden

$$C_{\mathrm{NE}} = \frac{3}{2}\,log\,M + 3.60 \qquad (6a)$$

resp. in C.G.S. eenheden

$$C_{\mathrm{NE}} = \frac{3}{2}\,log\,M + 3.67 \qquad (6b)$$

Deze waarden verschillen van de door SACKUR aan de dampspanningen van kwik en van argon getoetste en daarbij redelijk bevestigd gevonden waarden slechts 0.35, resp. 0.28. Met het oog op de alsnog bestaande onzekerheid betreffende verschillende der bij die toetsing gebruikte grootheden eenerzijds, op het benaderend karakter van sommige aan de afleiding der uitdrukking van de entropie ten grondslag gelegde aannamen anderzijds, kan men deze overeenstemming zeer bevredigend noemen.

§ 5. De betrekking (4) volgt ook uit vergel. (19*a*) uit de in p. 1217 noot 1 aangehaalde voordracht van SOMMERFELD (p. 134 aldaar), wanneer men daarin $\alpha = \frac{10}{9}$ stelt, gelijk dat in de boven gegeven betrekkingen (3) en (4) ondersteld is, en wanneer men in de uitdrukking van SOMMERFELD h door $\frac{1}{2}h$ vervangt [1]). Dit laatste hangt daarmede samen, dat de hier gegeven uitdrukkingen zijn opgesteld uitgaande van de onderstelling dat men bij de moleculaire translatiebeweging in een ideaal eenatomig gas te doen heeft met energieelementen ter grootte van $\frac{1}{2}hr$, gelijk in Suppl. N°. 30*a* § 2 getracht werd aannemelijk te maken.

Dat in § 4 eene bevredigende overeenstemming met de experimenteele gegevens verkregen werd, kan, wanneer men de genoegzaam benaderde geldigheid der overige onderstellingen accepteert, als eene bevestiging dier onderstelling betreffende de grootte der energieelementen aangezien worden.

Voor de boekerij der Akademie biedt de Heer ERNST COHEN een exemplaar aan van twee werken van wijlen Prof. J. H. VAN 'T HOFF: 1. „*Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen*," (een herdruk dier onderzoekingen, indertijd ge-

[1]) Hiermede wordt tevens geverificerd, dat het invoeren der nulpuntsenergie geene verandering brengt in de waarde van de entropieconstante C_s.

publiceerd in de „Sitzungsberichte der Kön. Preuss. Akademie der Wissensch.", thans uitgegeven door de heeren Prof. H. Precht en Prof. Ernst Cohen) en 2. „*Die chemischen Grundlehren nach Menge, Mass und Zeit,*" (uit de nagelaten papieren van den overledene, uitgegeven door Prof. Ernst Cohen).

De vergadering wordt gesloten.

E R R A T A.

In het Verslag der Vergadering van 28 Februari 1914:

p. 1020 in tabel I in de kolom ϱ leze men 0.745_8 i. pl. v. 1.745_8.
p. 1028 r. 1 v. o.: in plaats van „van" leze men „met".
p. 1029 r. 14 en 15 v. b.: schrappe men: met het vlak van de windingen het is immers niet inductievrij gewonden)
r. 17 v. b.: achter windingen lasche men in: (het is immers niet inductievrij gewonden).
p. 1033 in tabel XII in kolom $\chi . 10^6$ leze men 160 in pl. v. 16.0
191 „ „ „ 19.1
571 „ „ „ 57.1
756 „ „ „ 75.6
p. 1036 r. 18 v. b.: valt weg: „of zouten".

(10 April, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Vrijdag 24 April 1914.

DEEL XXII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 1222.

De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN wordt op nieuw benoemd tot gedelegeerde onzer Akademie bij de Internationale Associatie der Akademiën, p. 1223.

De Voorzitter herinnert er aan dat door de hoogleeraren in de botanie aan de Rijks-Universiteiten weêr een oproeping zal moeten plaats hebben van kruidkundigen, die, volgens de bepalingen van het Buitenzorg-fonds, in de gelegenheid gesteld wenschen te worden om het wetenschappelijk station te Buitenzorg te bezoeken, p. 1223.

In Memoriam P. P. C. HOEK, p. 1224.

J. WOLTJER Jr.: „Over de hypothese van SEELIGER omtrent de afwijkingen in de beweging van de binnenplaneten." (Aangeboden door de Heeren W. DE SITTER en E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN), p. 1229.

W. DE SITTER: „Opmerkingen naar aanleiding der berekeningen van den Heer WOLTJER over de hypothese van SEELIGER, p. 1239.

W. H. JULIUS: „Toetsing van de dispersietheorie der zonneverschijnselen aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN betreffende verplaatsingen van de Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den zonnerand en in dat van zonnevlekken," p. 1243.

M. J. VAN UVEN: „De theorie van BRAVAIS (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de correlatie." (Vervolg) (Aangeboden door de Heeren J. C. KAPTEYN en W. KAPTEYN), p. 1265.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels". XV, p. 1271.

W. KAPTEYN: „Over de functies van HERMITE", (2e ged.) p. 1285.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van kadmium." II, p. 1294.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van koper." II, p. 1299.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van zink." II, p. 1301.

J. J. VAN LAAR: „Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag". (Slot). (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 1303.

E. LAQUEUR: „Over den levensduur van geïsoleerde zoogdier-organen met automatische funktie." (Aangeboden door de Heeren H. J. HAMBURGER en C. A. PEKELHARING), p. 1318.

L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen." II. (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 1323.

A. SMITS en A. H. W. ATEN: „De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten." II. (Voorloopige mededeeling). (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en A. F. HOLLEMAN), p. 1333.

H. Hulshof: „Over den thermodynamischen potentiaal als kinetische grootheid." (1e gedeelte). (Aangeboden door de Heeren J. D. van der Waals en H. A. Lorentz), p. 1351.
Mej. L. C. Doyer: „Energieomzettingen tijdens de kieming van tarwekorrels." (Aangeboden door de Heeren F. A. F. C. Went en J. W. Moll), p. 1358.
Ph. Kohnstamm en K. W. Walstra: „Isothermmetingen van waterstof bij 20° C. en 15°.5 C. (Aangeboden door de Heeren J. D. van der Waals en P. Zeeman), p. 1366.
Jan de Vries: „Een kubische involutie van de tweede klasse", p. 1379.
Jan de Vries: De quadrupelinvolutie der cotangentiale punten van een kubischen bundel," p. 1385.
G. J. Elias: „Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2." (Aangeboden door de Heeren H. A. Lorentz en H. Kamerlingh Onnes), p. 1388.
W. H. Keesom: „Over de wijze waarop de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen van de dichtheid afhangt." (Aangeboden door de Heeren H. Kamerlingh Onnes en H. A. Lorentz), p. 1401.
H. Kamerlingh Onnes: „Verdere proeven met vloeibaar helium," J. Het nabootsen van een moleculairen stroom van Ampère of van een permanenten magneet met behulp van suprageleiders, p. 1413.
Aanbieding van boekgeschenken, p. 1421.
Erratum, p. 1421.

Het Proces-Verbaal der vorige Vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer H. Zwaardemaker dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 31 Maart 1914 ter begeleiding van een drietal exemplaren der circulaire betreffende „*Napier tercentenary celebration*, 1914," ingezonden namens de „Royal Society of Edinburgh."
Ter inzage voor de leden beschikbaar gesteld.

3°. Eene missive van denzelfden Minister dd. 1 April 1914, met bericht dat bij Kon. Besluit van 27 Maart 1914, N°. 5, met ingang van 1 Januari 1914, het aan de Kon. Akademie toegekend jaarlijksch subsidie is verhoogd met *f* 2335.—, waarvan *f* 335.— ten behoeve van het Regionaal Bureau voor den wetenschappelijken Catalogus voor natuurkunde en dat voor de uitbetaling zal worden zorg gedragen.
Voor kennisgeving aangenomen.

4°. Eene missive van denzelfden Minister dd. 11 April 1914 met bericht dat de benoemingen van den Heer H. A. Lorentz tot Voorzitter en van den Heer D. J. Korteweg tot Onder-Voorzitter der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de Kon. Akademie door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.
Voor kennisgeving aangenomen.

5°. Bericht van de Heeren A. SMITS te Amsterdam en F. M. JAEGER te Groningen, dat zij de benoeming tot medeleden der Commissie van beoordeeling aan wie uit de renten van het VAN 'T HOFF-fonds eene subsidie zal zijn toe te kennen, hebben aangenomen.

Voor kennisgeving aangenomen.

6°. Bericht van den Heer A. C. C. G VAN HEMERT, dat hij, wegens een reis naar Ned Oost-Indië, in de volgende maanden verhinderd zal zijn de vergaderingen der Afdeeling bij te wonen.

Voor kennisgeving aangenomen.

7°. Een schrijven namens de Geologische Commissie der Kon. Akademie, waarin zij zich tot de Wis- en Natuurkundige Afdeeling wendt met het verzoek om de Regeering voor te stellen over te gaan tot het doen vervaardigen van een nieuwe geologische kaart van Nederland, zooals dit uitvoerig wordt uiteengezet en toegelicht in dat schrijven.

Wordt met de bijlagen ter visie gelegd en zal in de vergadering der volgende maand in behandeling komen.

Ter voldoening aan het verzoek van het Bestuur der „Kön. preussische Akademie der Wissenschaften" te Berlijn, die voor het tijdvak 1914 tot 1916 de leiding van de Internationale Associatie der Akademiën heeft, om opgave der namen van de gedelegeerden onzer Akademie voor dat tijdvak, wordt, op voorstel van den Voorzitter, opnieuw als gedelegeerde benoemd de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, die verklaart de benoeming aan te nemen. Door de Letterkundige Afdeeling onzer Akademie werd reeds op nieuw als gedelegeerde benoemd de Heer C. SNOUCK HURGRONJE. Aan het Bestuur der „Kön. preussische Akademie" zal nu opgave dier namen gedaan worden.

De Voorzitter herinnert er aan, dat eerlang door de hoogleeraren in de botanie aan de Rijks-Universiteiten weer een oproeping zal moeten gedaan worden van kruidkundigen, die, volgens de bepalingen van het *Buitenzorg*-fonds, in de gelegenheid gesteld wenschen te worden om het wetenschappelijk station te Buitenzorg te bezoeken. De Afdeeling zal daaromtrent gaarne het rapport tegemoet zien ten einde hiervan mededeeling te kunnen doen aan den Minister van Binnenlandsche Zaken.

De Voorzitter terugkomende op het korte woord van hulde, door hem in de Februari-vergadering reeds gewijd aan de nagedachtenis van het afgestorven lid der Afdeeling Dr. P. P. C. HOEK, zegt thans het volgende:

Voor wij tot onze gewone werkzaamheden overgaan, zij het mij vergund, een woord te wijden aan de nagedachtenis van ons betreurd medelid HOEK, en U zijne veelzijdige wetenschappelijke en maatschappelijke verdiensten in herinnering te brengen.

PAULUS PERONIUS CATO HOEK

werd den 16den Juni 1851 te Giethoorn geboren en ontving zijne opleiding aan het gymnasium te Kampen. Na het Amsterdamsche Athenaeum bezocht te hebben, waar hij o.a. het onderwijs van BERLIN genoot, voltooide hij zijne studiën te Leiden onder leiding van SELENKA; hij promoveerde aldaar den 5den Maart 1875 op een proefschrift: „Eerste bijdrage tot een meer nauwkeurige kennis der sessile Cirripediën", de uitkomsten bevattende van deels aan het Noordzeestrand en te Leiden, deels in het zoölogisch station te Napels verrichte waarnemingen, die ten doel hadden de anatomie en de embryologie der Balanidae nader te leeren kennen.

In de volgende jaren werden deze onderzoekingen gestadig voortgezet en werd in het algemeen veel door hem gewerkt over den anatomischen bouw, de ontwikkelingsgeschiedenis en de systematiek van lagere dieren, vooral van Arthropoden en Mollusken. HOEK's werkzaamheid, tot in 1882, als assistent aan het zoötomisch laboratorium te Leiden, bij HOFFMANN verschafte hem daarvoor de gelegenheid en ook toen hij, van 1878 tot 1888, met het onderwijs in plant- en dierkunde aan de hoogere burgerschool en het gymnasium te Leiden belast was, gelukte het hem zich met onderzoekingen over menig belangrijk vraagstuk bezig te houden.

De door HOEK verkregen uitkomsten deden hem weldra den naam van een scherpzinnig en nauwgezet bioloog verwerven

en vonden algemeene waardeering. Zijne mededeelingen over den anatomischen bouw der Amphipoden en Laemodipoden, in het bijzonder die over de Pycnogoniden, trokken dermate de aandacht, dat hem, op aanbeveling van CHARLES DARWIN, de bewerking, eerst van de Pycnogoniden en later ook van de Cirripediën werd toevertrouwd, die de Challenger op haar kruistocht van 1873 tot 1876 had verzameld. HOEK voltooide het omvangrijke werk in betrekkelijk korten tijd. Zijn rapport over de Pycnogoniden kon reeds in 1881, dat over de Cirripediën in 1883 en 1884 worden gepubliceerd. Zijn gezag op het gebied dezer beide diergroepen werd er voor goed door gevestigd en ook later heeft hij zich met voorliefde met dit deel der zoölogie bezig gehouden. Een zijner laatste uitgebreide geschriften, in 1907 en 1913 verschenen, was gewijd aan de rijke verzameling Cirripediën door de Siboga-expeditie in 1899 en 1900 bijeengebracht.

Ook de Crustaceën die de WILLEM BARENTS op de in 1878 en 1879 ondernomen pooltochten verzameld had, werden door hem bewerkt.

Maar het is niet alleen om zijn persoonlijk, en zijn zuiver wetenschappelijk werk, door de vakgenooten alom bewonderd en op prijs gesteld, doch waarvan hier slechts enkele hoofdzaken kunnen worden vermeld, dat wij HOEK hebben te eeren. Met zijn open blik en zijne warme belangstelling in alles wat zijne wetenschap betrof, kon hij zich niet tot den arbeid op een eng begrensd gebied in laboratorium en studeerkamer beperken. Het was hem eene behoefte in ruimeren kring werkzaam te zijn en daartoe bood hem allereerst de in 1872 door M. M. SCHEPMAN, A. A. VAN BEMMELEN en H. J. VAN ANKUM opgerichte Nederlandsche Dierkundige Vereeniging de gelegenheid. In deze werd hij al spoedig de eigenlijke drijfkracht. Door zijne volharding heeft hij er in hooge mate toe bijgedragen, haar een middelpunt voor de beoefening der zoölogie in ons land te doen worden, en haar in het bijzonder aan de bestudeering onzer marine fauna dienstbaar te maken.

Te Napels, waar hij ook later een paar malen werkzaam

was, in 1890 en 1905, had hij de groote waarde van een goed ingericht zoölogisch station leeren inzien, en het werd zijn streven ook hier te lande, zij het op bescheiden schaal, eene dergelijke inrichting tot stand te brengen. Met HOFFMANN en HUBRECHT in eene commissie uit de Dierkundige Vereeniging gekozen, heeft hij voor dit doel geijverd en vooral aan zijne bemoeiingen is het te danken geweest dat de Vereeniging in 1876 in het bezit kwam van een verplaatsbaar zoölogisch station. Nadat dit 12 jaar lang in de zomermaanden op verschillende plaatsen onzer kust gestaan had, zag hij zijne inspanning bekroond door de oprichting, in 1889, van het permanente station te Den Helder.

Hoe de Dierkundige Vereeniging, wier secretaris hij van 1884 af geweest was, zijne werkzaamheid op prijs stelde, bleek uit zijne benoeming tot eere-voorzitter bij zijn vertrek naar Kopenhagen in 1902. Algemeene waardeering bij zijne vakgenooten had ook de voortreffelijke leiding gevonden, die hij als algemeen secretaris aan het in 1895 te Leiden gehouden internationaal zoölogencongres had gegeven. En alle beoefenaars der natuurwetenschappen zijn hem dank verschuldigd voor het belangrijke aandeel dat hij in het tot stand komen van het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres heeft genomen.

In 1888, na eene tienjarige werkzaamheid als leeraar, zag HOEK zich geroepen, zijne gaven in dienst te stellen van de behartiging van een gewichtig volksbelang. Toen werd hem, nadat hij reeds met den heer C. J. BOTTEMANNE ingevolge eene regeeringsopdracht een rapport over de ankerkuilvisscherij had uitgebracht, het nieuwe ambt van Wetenschappelijk Adviseur in Visscherijzaken toevertrouwd. Voor dezen, men mag wel zeggen door hem zelf geschapen werkkring was hij door zijne studierichting en zijn organiseerend talent de aangewezen man. Hij heeft er zich met volle toewijding aan gegeven en bovenal treft ons de streng wetenschappelijke zin waarmede hij zijne taak opvatte. Steeds stond bij hem op den voorgrond dat maatregelen in het belang van het visscherijbedrijf slechts op door wetenschappelijk onderzoek

verkregen kennis kunnen berusten. De gelukkige vereeniging van zijne nieuwe functie met het directeurschap van het zoölogisch station te Den Helder maakte het hem mogelijk de in de natuur, bij de visscherij en op zijne veelvuldige reizen gedane waarnemingen door onderzoek in het laboratorium aan te vullen. Zoo werden zijne talrijke geschriften over visscherij-vraagstukken, waarvan ik die over de Zeeuwsche oestercultuur wil noemen, tevens belangrijke wetenschappelijke verhandelingen en verwierf hij als de kenner bij uitnemendheid van de natuurlijke geschiedenis van den zalm en in het algemeen als autoriteit op het gebied der visscherijkunde eene algemeene vermaardheid. In het artikel dat in Maart 1913 door Dr. H. C. Redeke aan de 25-jarige werkzaamheid van den Adviseur werd gewijd, kon worden gewezen op den bewonderenswaardigen omvang van Hoek's onderzoekingen en op den grooten vooruitgang, dien zij in onze kennis der oeconomisch meest belangrijke visschen gebracht hebben.

Het was Hoek al spoedig duidelijk geworden dat vele op de zeevisscherij betrekking hebbende vraagstukken slechts door internationale samenwerking zouden kunnen worden opgelost. Plannen om daartoe te geraken beraamde hij met buitenlandsche vakgenooten, als prof. Heincke en prof. Herdman, plannen die vasten vorm aannamen op eene in 1898 te Stockholm gehouden bijeenkomst van vertegenwoordigers der oeverstaten van Noord- en Oostzee, waarheen Hoek door onze Regeering was afgevaardigd. Weinige jaren daarna kwam de Permanente Internationale Raad voor het onderzoek der Zee tot stand, tot welks secretaris-generaal hij werd gekozen. Als zoodanig heeft hij van 1902 tot 1907 te Kopenhagen verblijf gehouden. Ook nu weder bleek de keus eene hoogst gelukkige te zijn geweest. Aan zijn helder inzicht, zijn krachtigen wil en zijn beleidvol overleg was het te danken dat doelmatige vormen voor de nieuwe samenwerking werden gevonden. Tot welke uitkomsten deze geleid heeft, is door hem zelf in het laatst van het vorige jaar in de „Mededeelingen over Visscherij" geschetst. Hij kon toen uiteenzetten hoe stelselmatige biologische en statistische onderzoekingen over

veel dat in het leven der zeebewoners onbekend en onbegrepen was, een helder licht hadden verspreid.

Een jaar na zijn terugkeer in Nederland, in 1908, trad HOEK als secretaris-generaal van den Internationalen Raad af, om zich weder onverdeeld te wijden aan den hem opgedragen tak van staatsdienst, waarvan de organisatie door de stichting van het Rijksinstituut voor Visscherijonderzoek in 1912 voltooid werd. Het Instituut, waaraan het zoölogisch station te Den Helder als filiaal werd verbonden, werd te Haarlem gevestigd, en het is daar dat hij onvermoeid werkzaam is gebleven, ook toen zijne kwaal, die lang gesluimerd had en hem niet had verhinderd, zich jarenlang groote inspanning te getroosten, zijne krachten sloopte. Aan tal van belangrijke onderzoekingen, o. a. over de Cirripediënlarven uit het plankton der noordelijke zeeën, de voorplanting der Gadiden en de biologie van sommige Clupeiden mocht hij de laatste hand leggen. Den 27sten Februari werd hij uit de volheid van zijn werk weggenomen.

Sedert 1883 was HOEK lid onzer Akademie en in vroeger jaren nam hij trouw deel aan onze vergaderingen en onze werkzaamheden; ik denk b.v. aan het uitgebreide Limnoriarapport, door hem in 1892 met een aantal andere leden uitgebracht. Terwijl hij door zijne onderzoekingen en door zijn optreden bij de vele gelegenheden waarbij hij met buitenlandsche vakgenooten in aanraking kwam, den naam van Nederland hoog heeft gehouden, was hij ons lief om de eerlijkheid van zijn karakter en zijne opgewekte persoonlijkheid. Velen van ons hebben een trouwen, hartelijken vriend in hem verloren.

Wij allen zullen de nagedachtenis van dezen voortreffelijken geleerde en verdienstelijken staatsburger in eere houden.

Sterrenkunde. — De Heer DE SITTER biedt eene mededeeling aan van den Heer J. WOLTJER Jr.: *„Over de hypothese van* SEELIGER *omtrent de afwijkingen in de beweging van de binnenplaneten."*

(Mede aangeboden door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN).

Ter verklaring van de verschillen tusschen waarneming en berekening, die de saeculaire storingen in de baanelementen van de vier binnenplaneten vertoonen, heeft SEELIGER[1]) de hypothese uitgewerkt, volgens welke deze veroorzaakt worden door stofmassa's, die door terugkaatsing van het zonlicht den aanblik bieden van het zodiacaallicht. Hij denkt zich deze massa's in den vorm van een platte schijf om de zon, die zich ongeveer in de richting van de baanvlakken der planeten uitbreidt en tot buiten de aardbaan reikt; de dichtheid van de stof binnen deze schijf is het grootst in de onmiddellijke nabijheid van de zon, doch zelfs daar zeer gering. Ter berekening van de aantrekking van deze stofmassa, wordt de voorstelling nader gepreciseerd; we denken ons een aantal sterk afgeplatte omwentelingsellipsoides met de zon als middelpunt, wier aequatorvlakken slechts kleine hoeken maken met de baanvlakken der planeten. Het is duidelijk, dat we door de superpositie van een aantal van dergelijke ellipsoides een platte schijf krijgen, waarbinnen de dichtheid vanaf het midden tot den rand op bepaalde wijze varieert. SEELIGER komt tot het resultaat dat men volstaan kan met slechts 2 ellipsoides in te voeren, waarvan de eerste geheel binnen de baan van Mercurius ligt, de tweede tot buiten de aardbaan reikt. Het blijkt, dat er een zekere vrijheid bestaat in het aannemen van waarden voor de afplattingen en voor de grootheden, die de ligging van de tweede ellipsoide bepalen. Als de grootheden, die zoo bepaald moeten worden dat rekenschap gegeven wordt van de te verklaren verschillen, voert SEELIGER in de dichtheden van de beide ellipsoides, de helling en de lengte van den klimmenden knoop van het aequatorvlak van de eerste ellipsoide t. o. v. de ecliptica en een grootheid, die geen verband houdt met de werking van de stofmassa op de planeten, doch die betrekking heeft op de afwijking van het in de Astronomie gebruikte coordinatensysteem van een zoogenaamd „Inertialsystem".

Het vorige jaar maakte Prof. DE SITTER mij opmerkzaam op de noodzakelijkheid om de hypothese van SEELIGER te toetsen door te berekenen den invloed van de door SEELIGER aangenomen massa's op de beweging van de maan en de storing in de helling der ecliptica,

[1]) Das Zodiakallicht und die empirischen Glieder in der Bewegung der innern Planeten. Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie, XXXVI 1906

die door SEELIGER buiten beschouwing was gelaten [1]). Ik heb de berekeningen uitgevoerd en ben tot het resultaat gekomen dat de storing in de helling van de ecliptica het door NEWCOMB [2]) aangegeven residu van teeken doet omkeeren en in absolute waarde iets grooter maakt; verder, dat de storingen in de maansbeweging onmerkbaar zijn. Het zij mij vergund Prof. DE SITTER hier mijnen dank te betuigen voor de inleiding in dit onderwerp en de belangstelling betoond in de verdere ontwikkeling. De formules noodig voor het laatstgenoemde doel zou men uit de mededeeling van SEELIGER kunnen overnemen; ik heb dit niet gedaan, doch ze opnieuw afgeleid en deel ze wegens de kleine verschillen in uitwerking hier mede.

Ik begin met deze afleiding en haar resultaten weer te geven, terwijl ik daarna hetzelfde zal doen voor de maansbeweging.

I. *Storingen der ecliptica.*

Zijn x, y, z coordinaten t. o. v. een coordinatenstelsel, welks oorsprong in het middelpunt van de ellipsoide ligt en waarvan de z-as met de rotatie-as samenvalt, k^2 de attractieconstante, q de dichtheid van de ellipsoide en a,a en c haar assen, dan is de potentiaal V in het punt x, y, z gegeven door:

$$V = k^2\pi q a^2 c \int_\lambda^\infty \left(1 - \frac{x^2+y^2}{a^2+u} - \frac{z^2}{c^2+u}\right) \frac{du}{(a^2+u)\sqrt{c^2+u}},$$

waar, voor een punt buiten de ellipsoide λ de positieve wortel is van de vergelijking $1 - \frac{x^2+y^2}{a^2+\lambda} - \frac{z^2}{c^2+\lambda} = 0$ en voor een punt er binnen $\lambda = 0$ te nemen is.

Stelt men $V = k^2\pi q a^2 c\Omega$ en $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, dan heeft men:

$$\Omega = \int_\lambda^\infty \left(1 - \frac{r^2}{a^2+u} - \frac{z^2(a^2-c^2)}{(a^2+u)(c^2+u)}\right) \frac{du}{(a^2+u)\sqrt{c^2+u}}$$

$$1 - \frac{r^2}{a^2+\lambda} - \frac{z^2(a^2-c^2)}{(a^2+\lambda)(c^2+\lambda)} = 0.$$

Storingen veroorzaakt door de eerste ellipsoide.

Daar $z^2 = \zeta$ een kleine grootheid is, ontwikkel ik naar machten van ζ; daartoe is noodig als we tot en met ζ^2 gaan:

[1]) Vgl. DE SITTER, the secular variations of the elements of the four inner planets, *Observatory*, July 1913.

[2]) Astronomical Constants pg. 110.

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \zeta}\right)_0 = -(a^2-c^2)\int_{r^2-a^2}^{\infty} \frac{du}{(a^2+u)^2(c^2+u)^{3/2}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \zeta^2}\right)_0 = \frac{(a^2-c^2)^2}{r^4(r^2-a^2+c^2)^{5/2}}.$$

Ik stel $r = a_1(1+\xi)$ en ontwikkel het deel van Ω onafhankelijk van ζ, benevens de coefficienten van de verschillende machten van ζ, naar machten van ξ.

Voert men de volgende grootheden in:

$$C_1 = \int_{a_1^2-a^2}^{\infty} \frac{du}{(a^2+u)\sqrt{c^2+u}} \quad C_2 = \int_{a_1^2-a^2}^{\infty} \frac{du}{(a^2+u)^2\sqrt{c^2+u}} \quad C_3 = \int_{a_1^2-a^2}^{\infty} \frac{du}{(a^2+u)^2(c^2+u)^{3/2}}$$

$$a_1^2 - a^2 + c^2 = p^2 \qquad \frac{a_1^2}{p^2} = \gamma$$

dan heeft men:

$$\Omega = C_1 - a_1^2 C_2 - 2a_1^2 C_2 \xi + (2 - pa_1^2 C_2)\frac{\xi^2}{p} + \left(-\frac{2}{3} - \frac{2}{3}\gamma\right)\frac{\xi^3}{p} +$$
$$+ \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\gamma + \frac{1}{2}\gamma^2\right)\frac{\xi^4}{p} + \zeta\left\{\frac{a^2-c^2}{a_1^2 p^3} - C_3 a_1^2 p^3 + 2\xi + (-3-3\gamma)\xi^2 + \right.$$
$$\left. + (4 + 5\gamma + 5\gamma^2)\xi^3 + \left(-5 - \frac{27}{4}\gamma - \frac{15}{2}\gamma^2 - \frac{35}{4}\gamma^3\right)\xi^4\right\} +$$
$$+ \frac{1}{2}\zeta^2 \frac{(a^2-c^2)^2}{a_1^4 p^5}.$$

Zij v de ware anomalie van de planeet, ψ de hoekafstand tusschen den klimmenden knoop van het aequatorvlak van de ellipsoide op het vlak van de planetenbaan tot het perihelium van die baan, J de helling van het aequatorvlak t. o. v. het baanvlak, dan heeft men:

$$z = -a_1(1+\xi)\sin(v+\psi)\sin J$$
$$\zeta = a_1^2(1+\xi)^2\sin^2(v+\psi)\sin^2 J.$$

Om het saeculaire deel van de storingsfunctie te berekenen heeft men dus noodig de saeculaire gedeelten van ξ^p en van $\xi^p \sin^2(v+\psi)$ en $\sin^4(v+\psi)$ voor verschillende waarden van p. Ik vind (het saeculaire gedeelte door een S aangevend):

$$S\,\xi = \frac{e^2}{2} \qquad S\,\xi^2 = \frac{e^2}{2} \qquad S\,\xi^3 = \frac{3}{8}e^4 \qquad S\,\xi^4 = \frac{3}{8}e^4$$

$$S\sin^2(v+\psi) = \frac{1}{2} - \left(\frac{3}{8}e^2 + \frac{1}{16}e^4\right)\cos 2\psi$$

$$S\,\xi\sin^2(v+\psi) = \frac{1}{4}e^2\left(1 - \frac{3}{2}\cos 2\psi\right) + \frac{1}{16}e^4\cos 2\psi$$

$$S\,\xi^2\,sin^2\,(v+\psi) = \frac{1}{4}\,e^2\left(1-\frac{1}{2}\,cos\,2\,\psi\right) - \frac{1}{16}\,e^4\,cos\,2\,\psi$$

$$S\,\xi^3\,sin^2\,(v+\psi) = e^4\left(\frac{3}{16}-\frac{1}{4}\,cos\,2\,\psi\right)$$

$$S\,\xi^4\,sin^2\,(v+\psi) = e^4\left(\frac{3}{16}-\frac{1}{8}\,cos\,2\,\psi\right)$$

$$S\,sin^4\,(v+\psi) = \frac{3}{8}\,.$$

Substitueert men dit in de uitdrukking voor Ω, dan vindt men :

$$S\,\Omega = C_1 - a_1^{\,2}\,C_2 + \frac{e^2}{p}\left(1-\frac{3}{2}\,a_1^{\,2}\,C_2 p\right) + \frac{e^4}{p}\left(-\frac{1}{16}-\frac{1}{8}\,\gamma+\frac{3}{16}\,\gamma^2\right) +$$
$$+\frac{a^2-c^2}{p^3}\,sin^2\,J\left[-\frac{1}{2}\,C_3\,a_1^{\,2}p^3 + e^2\left\{\frac{3}{4}-\frac{3}{4}\,\gamma-\frac{3}{4}\,C_3\,a_1^{\,2}p^3 + \right.\right.$$
$$\left.+\,cos\,2\,\psi\left(-\frac{7}{8}+\frac{3}{8}\,\gamma+\frac{5}{4}\,C_3\,a_1^{\,2}p^3\right)\right\} + e^4\left\{-\frac{9}{64}\,\gamma+\frac{45}{32}\,\gamma^2 - \right.$$
$$\left.\left.-\frac{105}{64}\,\gamma^3 + cos2\psi\left(\frac{1}{16}+\frac{13}{32}\,\gamma-\frac{25}{16}\,\gamma^2+\frac{35}{32}\,\gamma^3\right)\right\}\right] + \frac{3}{16}\,\frac{(a^2-c^2)^2}{p^5}\,sin^4\,J.$$

Zijn i, $\tilde{\omega}$ en Ω helling, lengte van het perihelium en lengte van den klimmenden knoop van het baanvlak van de planeet, J_0 en Φ de helling en de knooplengte van het aequatorvlak van de ellipsoide, alles t. o. v. een vast fundamentaalvlak, b.v. de ecliptica van een bepaalde epoche ; men heeft dan :

$$sin\,J\,cos\,(\psi - \tilde{\omega} + \Omega) = -\,cos\,J_0\,sin\,i + sin\,J_0\,cos\,i\,cos\,(\Omega - \Phi)$$
$$sin\,J\,sin\,(\psi - \tilde{\omega} + \Omega) = sin\,(\Omega - \Phi)\,sin\,J_0.$$

Men kan hieruit bepalen $\frac{\partial J}{\partial \Omega}, \frac{\partial J}{\partial i}, \frac{\partial \psi}{\partial \Omega}, \frac{\partial \psi}{\partial i}$ de grootheden, die men noodig heeft ter berekening van de afgeleiden van Ω naar deze elementen. Met het oog op de berekening van de storing in de helling der ecliptica gebruik ik evenwel niet de elementen i en Ω, maar de elementen p en q aldus gedefinieerd :

$$p = tan\,i\,sin\,\Omega \qquad q = tan\,i\,cos\,\Omega$$

Ik vind :

$$\frac{\partial J}{\partial p} = cos\,i\left\{cos^2\,\frac{i}{2}\,sin\,(\psi - \tilde{\omega}) + sin^2\,\frac{i}{2}\,sin\,(\psi - \tilde{\omega} + 2\Omega)\right\}$$

$$\frac{\partial J}{\partial q} = -\,cos\,i\left\{cos^2\,\frac{i}{2}\,cos\,(\psi - \tilde{\omega}) - sin^2\,\frac{i}{2}\,cos\,(\psi - \tilde{\omega} + 2\Omega)\right\}$$

$$sin\,J\,\frac{\partial \psi}{\partial p} = -\,sin\,J\,tan\,\frac{i}{2}\,cos\,i\,cos\,\Omega + cos\,J\,cos\,i\left\{cos^2\,\frac{i}{2}\,cos(\psi-\tilde{\omega}) + sin^2\,\frac{i}{2}\,cos(\psi-\tilde{\omega}+2\Omega)\right\}$$

$$sin\,J\,\frac{\partial \psi}{\partial q} = sin\,J\,tan\,\frac{i}{2}\,cos\,i\,sin\,\Omega + cos\,J\,cos\,i\left\{cos^2\,\frac{i}{2}\,sin(\psi-\tilde{\omega}) - sin^2\,\frac{i}{2}\,sin(\psi-\tilde{\omega}+2\Omega)\right\}$$

De differentiaalvergelijkingen voor p en q zijn [1]:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{na_1^2\sqrt{1-e^2\cos^2 i}}\,\frac{\partial V}{\partial q}$$

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{1}{na_1^2\sqrt{1-e^2\cos^2 i}}\,\frac{\partial V}{\partial p}.$$

Ter contrôle van deze formules heb ik ze toegepast ter berekening van sommige der storingen in i en Ω die SEELIGER opgeeft [2].

Ter berekening van de storing in de helling der ecliptica neem ik:

$$V = -k^2\pi q a^2 c\,\frac{\sin^2 J}{2}\,(a^2-c^2)\,C_3 a_1^{\,2}.$$

Volgens de gegevens van SEELIGER is $a = 0.2400$, $c = 0.0239$, $J = 6°57'.0$; ik vind $C_3 = 0.426$; neemt men als eenheid van massa de zonsmassa, als eenheid van tijd den middelbaren zonnedag, dan heeft men $\log q = 0.7119-5$ en ik vind:

$$\frac{\partial V}{\partial} = -k^2\pi q a^2 c\,(a^2-c^2)\,C_3 \sin J\cos J\,\frac{\partial J}{\partial} = -[0.5986-8]\,\frac{\partial J}{\partial}$$

waar het getal tusschen haken een logarithme is.

Verder

$$\frac{\partial J}{\partial p} = -\sin\Phi;\quad \frac{\partial J}{\partial q} = -\cos\Phi;\quad \Phi = 40°1'.8;$$

dus

$$\frac{\partial J}{\partial p} = -[0.8083-1];\quad \frac{\partial J}{\partial q} = -[0.8841-1];$$

dus

$$\frac{\partial R}{\partial p} = +[0.4069-8];\quad \frac{\partial R}{\partial q} = +[0.4827-8];$$

waaruit volgt tot de eeuw als tijdseenheid overgaande:

$$\frac{dp}{dt} = +0''.065;\quad \frac{dq}{dt} = -0''.054.$$

---

[1] TISSERAND, Traité de Mécanique Céleste I pag 171.

[2] Ik vind voor Mercurius: $\frac{di}{dt} = +0''.573$; $\sin i\,\frac{d\Omega}{dt} = -0''.049$; SEELIGER geeft: $+0''.574$ en $-0''.049$. Voor Venus vind ik:

$$\frac{di}{dt} = +0''.163;\quad \sin i\,\frac{d\Omega}{dt} = +0''.091;$$

SEELIGER: $+0''.159$ en $+0''.088$; het kleine onderscheid hier komt daardoor dat ik vind $C_3 = 2.286$, terwijl uit de getallen van SEELIGER volgt $C_3 = 2.217$.

Storingen veroorzaakt door de tweede ellipsoide.

De berekening is hier veel eenvoudiger. Ik voer in:

$$E_1 = \int_0^\infty \frac{du}{(a^2+u)\sqrt{c^2+u}} \quad E_2 = \int_0^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2\sqrt{c^2+u}} \quad E_3 = \int_0^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2(c^2+u)^{3/2}}$$

en vind:

$$S\Omega = E_1 - a_1^2 E_2 - \frac{3}{2}a_1^2 E_2 e^2 - (a^2-c^2)\,a_1^2 E_3 \sin^2 J \left\{\frac{1}{2} + \frac{3}{4}e^2 - \frac{5}{4}e^2 \cos 2\psi\right\}.$$

Hier heb ik eveneens ter contrôle de storingen in de helling en de knooplengte bij enkele der andere planeten berekend [1]).

Ter berekening van de storing in de helling der ecliptica neem ik:

$$V = -k^2\pi q a^2 c\,(a^2-c^2)\,E_3 a_1^2 \frac{\sin^2 J}{2}.$$

Volgens de gegevens van SEELIGER is $a = 1.2235$, $c = 0.2399$; ik vind $E_3 = 2.445$; $\log q = 0.8582-9$;

$$\frac{\partial V}{\partial} = -[0.3401-7]\frac{\partial J}{\partial}; \quad \Phi = 74°22'\,(1900.0) \quad J = 7°15';$$

dus

$$\frac{\partial J}{\partial p} = -[0.9836-1]; \quad \frac{\partial J}{\partial q} = -[0.4305-1];$$

dus

$$\frac{\partial V}{\partial p} = +[0.3237-7]; \quad \frac{\partial V}{\partial q} = +[0.7706-8];$$

waaruit ik vind de eeuw als tijdseenheid nemend:

$$\frac{dp}{dt} = +0''.125; \quad \frac{dq}{dt} = -0''.447.$$

De storing veroorzaakt door de beide ellipsoides samen is dus

$$\frac{dp}{dt} = +0''.190; \quad \frac{dq}{dt} = -0''.501.$$

Zij ε de helling van de ecliptica t. o. v. den aequator voor den tijd

---

[1]) Ik vind voor Mercurius: $\frac{di}{dt} = -0''.060$; $\sin i \frac{d\Omega}{dt} = -0''.013$; SEELIGER geeft: $-0''.057$ en $-0''.016$. Voor Venus vind ik:

$$\frac{di}{dt} = +0''.007; \quad \sin i \frac{d\Omega}{dt} = +0''.153;$$

SEELIGER: $+0''.009$ en $+0''.144$; deze uitkomsten verschillen eenigszins van elkaar; reken ik evenwel volgens de formules van SEELIGER dan vind ik voor Venus: $\sin i \frac{d\Omega}{dt} = +0''.154$.

t, ε_0 hetzelfde voor den tijd t_0, i en Ω de helling en de knooplengte van de ecliptica voor t t. o. v. de ecliptica voor t_0, dan is

$$\cos\varepsilon = \cos i \cos\varepsilon_0 - \sin i \sin\varepsilon_0 \cos\Omega,$$

waaruit volgt door differentieeren:

$$-\sin\varepsilon \frac{d\varepsilon}{dt} = -\sin i \cos\varepsilon_0 \frac{di}{dt} - \sin\varepsilon_0 \frac{d}{dt}(\sin i \cos\Omega)$$

dus voor $t = t_0$:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{dq}{dt}.$$

De storing in de helling van de ecliptica is dus $\frac{d\varepsilon}{dt} = -0''.501$.

Het verschil tusschen waarneming en theorie, door NEWCOMB opgegeven is $-0''.22 \pm 0.18$ (waarsch. fout); dit wordt nu $+0''.28$. De verandering in de planeten praecessie a is gegeven door

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{\sin\varepsilon}\frac{dp}{dt} = +0''.478.$$

II. *Storingen der maansbeweging.*

Ik kom nu tot de formules ter berekening van de storing in de beweging van de maan. Als storende kracht in de beweging van de maan om de aarde hebben wij in rekening te brengen de aantrekking door de ellipsoide op de maan uitgeoefend verminderd met die op de aarde. Men denke zich een coordinatenstelsel met de zon als oorsprong, welks z-as loodrecht op de ecliptica staat; zijn x, y, z de coordinaten van de aarde in dit stelsel en $x+\xi$, $y+\eta$, $z+\zeta$ de coordinaten van de maan, dan is de projectie van de storende kracht op de drie assen gegeven door

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x+\xi} - \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{y+\eta} - \frac{\partial V}{\partial y}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z+\zeta} - \frac{\partial V}{\partial z};$$

daar de verhouding van de afstanden zon—aarde en aarde—maan zeer groot is, ontwikkel ik naar machten van ξ, η, ζ mij beperkend tot de eerste macht van die grootheden. De uitdrukkingen voor de storende krachten zijn dan:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\xi + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\eta + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}\zeta, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\xi + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\eta + \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\zeta, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}\xi + \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\eta + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\zeta$$

en als storingsfunctie kan men dus invoeren de functie

$$R = \tfrac{1}{2}\left[\xi^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \eta^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \zeta^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + 2\xi\eta \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + 2\xi\zeta \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} + 2\eta\zeta \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\right].$$

Men moet hierin nu voor $\xi, \eta, \zeta, x, y, z$ hun uitdrukkingen in elliptische elementen substitueeren en dan van R het saeculaire gedeelte

nemen. Daar de machten en de producten van ξ, η, ζ slechts de elementen van de maansbaan bevatten, de coëfficienten daarentegen slechts de elementen van de aardbaan, kunnen we van elk afzonderlijk de saeculaire gedeelten nemen en die met elkaar vermenigvuldigen.

Behalve het zooeven genoemde coordinatenstelsel denke men zich een ander x', y', z' welks oorsprong eveneens in de zon ligt, doch welks z'-as loodrecht staat op het aequatorvlak van de ellipsoide, die men beschouwt. Men heeft dan

$$z' = x \sin \Phi \sin J_0 - y \cos \Phi \sin J_0 + z \cos J_0,$$

dus

$$\frac{\partial z'}{\partial x} = \sin \Phi \sin J_0; \quad \frac{\partial z'}{\partial y} = -\cos \Phi \sin J_0; \frac{\partial z'}{\partial z} = \cos J_0.$$

Storingen veroorzaakt door de eerste ellipsoide.

Uit de in het begin voor $\Omega = \frac{V}{k^2 \pi q a^2 c}$ gegeven uitdrukking leidt men af, als men termen met $\sin^2 J$ als factor verwaarloost:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} = -2 \int_\lambda^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2 (c^2+u)^{1/2}} + \frac{4x^2}{(a^2+\lambda)^2 (c^2+\lambda)^{1/2}}$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial y} = \frac{4xy}{(a^2+\lambda)^2 (c^2+\lambda)^{1/2}}$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial z} = \frac{4xz'}{(a^2+\lambda)^2 (c^2+\lambda)^{3/2}} (a^2-c^2) - 2(a^2-c^2) \sin \Phi \sin J_0 \int_\lambda^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2 (c^2+u)^{3/2}}$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} = -2 \int_\lambda^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2 (c^2+u)^{1/2}} + \frac{4y^2}{(a^2+\lambda)^2 (c^2+\lambda)^{1/2}}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial y \partial z} = \frac{4yz'}{(a^2+\lambda)^2 (c^2+\lambda)^{3/2}} (a^2-c^2) + 2(a^2-c^2) \cos \Phi \sin J_0 \int_\lambda^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2 (c^2+u)^{3/2}}$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} = -2 \int_\lambda^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2 (c^2+u)^{1/2}} - 2(a^2-c^2) \int_\lambda^\infty \frac{du}{(a^2+u)^2 (c^2+u)^{3/2}}.$$

Ik substitueer hierin voor x, y, z de elementen van de aardbaan, waarbij ik de tweede en hoogere machten van de excentriciteit verwaarloos en vind:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} = -2C_2 + \frac{2}{a_1{}^2 p} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2}\,;\; \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial y} = 0\,;$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial z} = \frac{2(a^2-c^2)}{a_1{}^2 p^3} \sin \Phi \sin J_0 - 2(a^2-c^2) C_3 \sin \Phi \sin J_0$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial y \partial z} = -\frac{2 a^2-c^2)}{a_1{}^2 p^3} \cos \Phi \sin J_0 + 2(a^2-c^2) C_3 \cos \Phi \sin J_0$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} = -2C_2 - 2(a^2-c^2) C_3.$$

Zij ϱ de voerstraal, v de ware anomalie, $\tilde{\omega}$ de perigeumlengte en Ω de knooplengte, i de helling van de maansbaan, dan heeft men

$$\xi = \varrho [\cos(v+\tilde{\omega}-\Omega)\cos\Omega - \sin(v+\tilde{\omega}-\Omega)\sin\Omega\cos i]$$
$$\eta = \varrho [\cos(v+\tilde{\omega}-\Omega)\sin\Omega + \sin(v+\tilde{\omega}-\Omega)\cos\Omega\cos i]$$
$$\zeta = \varrho \sin(v+\tilde{\omega}-\Omega)\sin i.$$

Ik schrijf dit aldus:

$$\xi = \varrho (A \cos v + B \sin v)$$
$$\eta = \varrho (C \cos v + D \sin v)$$
$$\zeta = \varrho (E \cos v + F \sin v),$$

waar A, B, C, D, E, F uitdrukkingen zijn, die de ware anomalie niet bevatten.

Bij het vormen van de vereischte producten heeft men noodig het saeculaire deel van $\varrho^2 \cos^2 v$ en $\varrho^2 \sin^2 v$; ik vind:

$$S\varrho^2 \cos^2 v = a'_1{}^2 (\tfrac{1}{2} + 2e^2) \qquad S\varrho^2 \sin^2 v = \tfrac{1}{2} a'_1{}^2 (1-e^2)$$

waar a'_1 de halve groote as van de maansbaan is.

Men vindt aldus uitdrukkingen als:

$$\frac{\xi^2}{a'_1{}^2} = A^2 (\tfrac{1}{2} + 2e^2) + B^2 (\tfrac{1}{2} - \frac{e^2}{2}).$$

Termen als $e^2 \sin^2 \frac{i}{2}$, $e^2 \sin^4 \frac{i}{2}$ verwaarloozend vindt men:

$$\frac{\xi^2}{a'_1{}^2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\sin^2 i(1-\cos 2\Omega) + e^2\left(\frac{3}{4} + \frac{5}{4}\cos 2\tilde{\omega}\right)$$

$$\frac{\xi\eta}{a'_1{}^2} = \frac{1}{4}\sin^2 i \sin 2\Omega + \frac{5}{4} e^2 \sin 2\tilde{\omega}$$

$$\frac{\xi\zeta}{a'_1{}^2} = -\frac{1}{2}\sin i \sin\Omega + e^2 \sin\frac{i}{2}\left\{\frac{5}{2}\sin(2\tilde{\omega}-\Omega) - \frac{3}{2}\sin\Omega\right\}$$

$$\frac{\eta^2}{a'_1{}^2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\sin^2 i(1+\cos 2\Omega) + e^2\left(\frac{3}{4} - \frac{5}{4}\cos 2\tilde{\omega}\right)$$

$$\frac{\eta\zeta}{a'_1{}^2} = \frac{1}{2}\sin i \cos\Omega + e^2 \sin\frac{i}{2}\left\{-\frac{5}{2}\cos(2\tilde{\omega}-\Omega) + \frac{3}{2}\cos\Omega\right\}$$

$$\frac{\zeta^2}{a_1'^2} = \frac{1}{2} sin^2 i.$$

Deze uitdrukkingen substitueerend in R vind ik:

$$\frac{R}{k^2 \pi q a^2 c} = \frac{1}{2} \frac{a_1'^2}{a_1^2} \left[-2C_2 a_1^2 + \frac{2}{p} + 3e^2 \left(\frac{1}{p} - C_2 a_1^2 \right) + 4 sin^2 \frac{i}{2} \left(-\frac{1}{p} - C_3 (a^2 - c^2) a_1^2 \right) \right.$$
$$\left. + 2(a^2 - c^2) \sin J \sin i \cos (\Omega - \Phi) \left(a_1^2 C_3 - \frac{1}{p^3} \right) \right].$$

De eenige storingen die in aanmerking komen zijn die in de perigeumlengte en in de lengte van den klimmenden knoop.

De differentiaalvergelijkingen daarvoor zijn:

$$e \frac{d\tilde{\omega}}{dt} = \frac{1}{n a_1'^2} \frac{\partial R}{\partial e} \qquad \sin i \frac{d\Omega}{dt} = \frac{1}{n a_1'^2} \frac{\partial R}{\partial i}.$$

Men ziet gemakkelijk, dat de laatste term in de uitdrukking voor R niets merkbaars geeft wegens de aanwezigheid van den factor $a^2 - c^2$, die ongeveer $\frac{6}{100}$ bedraagt en wegens het feit dat Ω een periode van $18^1/_2$ jaar heeft, zoodat men bij de integratie den coëfficient ongeveer 30 maal zoo klein krijgt als het geval geweest zou zijn indien Ω niet voorkwam. Ik laat eveneens in den coëfficient van $sin^2 \frac{i}{2}$ den term $C_3(a^2 - c^2)a_1^2$ weg en houd dus over:

$$\frac{R}{k^2 \pi q a^2 c} = \frac{1}{2} \frac{a_1'^2}{a_1^2} \left[3e^2 \left(\frac{1}{p} - C_2 a_1^2 \right) - \frac{4}{p} sin^2 \frac{i}{2} \right].$$

Ik vind $C_2 = 0.678$; $\frac{1}{p} = 1.030$, waaruit volgt de eeuw als tijdseenheid nemend:

$$\frac{d\tilde{\omega}}{dt} = + 2''.28 \quad ; \qquad \frac{d\Omega}{dt} = - 2''.22.$$

Storingen veroorzaakt door de tweede ellipsoide.

Ik vind:

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} = -2E_2; \frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial y} = 0;$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x \partial z} = -2(a^2 - c^2) E_3 sin \Phi \sin J; \qquad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y \partial z} = 2(a^2 - c^2) E_3 \cos \Phi \sin J;$$

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} = -2E_2 - 2(a^2 - c^2) E_3$$

waaruit volgt:

$$\frac{R}{k^2\pi q a^2 c} = \frac{1}{2}\frac{a_1'^2}{a_1^2}\,[-2E_2 a_1^2 - 3E_2 a_1^2 e^2 - E_3(a^2-c^2)a_1^2 \sin^2 i$$

$$+ 2(a^2-c^2)\,a_1^2\,E_3 \sin J \sin i \cos(\Omega_3 - \Phi)].$$

Hoewel hier a^2-c^2 niet klein is kan men toch den periodieken term weglaten.

Ik vind $E_2 = 0.684$, $E_3 = 2.445$ waaruit volgt de eeuw als tijdseenheid nemend:

$$\frac{d\tilde{\omega}}{dt} = -0''.16 \quad ; \qquad \frac{d\Omega}{dt} = -0''.28.$$

Beide ellipsoides samen geven dus

$$\frac{d\tilde{\omega}}{dt} = -2''.12 \quad ; \qquad \frac{d\lambda}{dt} = -2''.50\,;$$

beide onmerkbare bedragen.

Sterrenkunde. — De Heer DE SITTER doet eene mededeeling: *Opmerkingen naar aanleiding der berekeningen van den Heer* WOLTJER *over de hypothese van* SEELIGER.

Ter verklaring van de door NEWCOMB aangetoonde afwijkingen in de seculaire veranderingen der elementen der vier binnenplaneten maakt SEELIGER gebruik van:

a. De attractie van eene ellipsoïde geheel binnen de baan van Mercurius. Het door deze ellipsoïde teruggekaatste licht is, door de nabijheid der zon, natuurlijk voor ons onzichtbaar.

b. De attractie van eene ellipsoïde die de aardbaan geheel omsluit. Het door deze ellipsoïde teruggekaatste zonlicht vertoont zich aan ons als het zodiakaallicht.

c. Eene rotatie van het empirisch coördinatenstelsel ten opzichte van het „Inertialsystem". Deze rotatie is equivalent met eene correctie tot de precessie-constante. De precessie-constante die aan de door NEWCOMB opgegeven afwijkingen ten grondslag ligt is die van zijn eerste fundamentaalcatalogus (Astr. Papers Vol. I). In „The Observatory", July 1913, heb ik aangetoond dat deze waarschijnlijk eene correctie van $+1''.24$ (per eeuw) behoeft. Van de door SEELIGER ingevoerde grootheid r is dus slechts een gedeelte $r_1 = r - 1''.24$ werkelijk als eene rotatie te interpreteeren.

Voor de ellipsoïde *a* bepaalde SEELIGER de ligging van het aequatorvlak uit de conditie-vergelijkingen: hij vond een vlak dat niet veel verschilt van den zonsaequator. Voor de ellipsoïde *b* nam hij den zonsaequator als aequatorvlak aan.

Het is belangrijk het aandeel na te gaan van elk der drie boven opgenoemde verklaringshypothesen. Door de wijze waarop SEELIGER zijne resultaten heeft gepubliceerd is dit zeer eenvoudig te doen. Het blijkt dan dat de ellipsoïde a practisch alleen dient voor de verklaring der anomalie in de beweging van het perihelium van Mercurius, en ook op de andere grootheden zeer weinig invloed heeft. Evenzoo heeft de ellipsoïde b bijna uitsluitend invloed op den knoop van Venus, terwijl de rotatie alle knoopen en perihelen in gelijken zin beïnvloedt. In de tabel heb ik, bellalve de residu's van SEELIGER, ook gegeven de residu's die men verkrijgt door: A. de rotatie r_1 te verwerpen [1]), en C. de tweede ellipsoïde weg te laten. De waarden die aan de drie stellen residu's ten grondslag liggen zijn:

SEELIGER	$q_1 = 2.18 \times 10^{-11}$	$q_2 = 0.31 \times 10^{-14}$	$r_1 = +4''.61$
A	2.42	0.93	0
C	2.03	0	+6.85

		Mercurius	Venus	Aarde	Mars
$\frac{de}{dt}$	NEWCOMB	$-0''.88 \pm 0''.50$	$+0''.21 \pm 0''.31$	$+0''.02 \pm 0''.10$	$+0''.29 \pm 0''.27$
$e\frac{d\tilde{\omega}}{dt}$	NEWCOMB	+8 .48 ±0 .43	−0 .05 ±0 .25	+0 .10 ±0 .13	+0 .75 ±0 .35
	SEELIGER	−0 .01	−0 .10	+0 .03	+0 .16
	A	0 .00	−0 .05	+0 .18	+0 .52
	C	−0 .02	−0 .12	−0 .04	0 .00
$\sin i\frac{d\Omega}{dt}$	NEWCOMB	+0 .61 ±0 .52	+0 .60 ±0 .17	. . . . .	+0 .03 ±0 .22
	SEELIGER	−0 .04	+0 .02	. . . . .	−0 .20
	A	+0 .55	+0 .01	. . . . .	−0 .11
	C	−0 .31	+0 .05	. . . . .	−0 .24
$\frac{di}{dt}$	NEWCOMB	+0 .38 ±0 .80	+0 .38 ±0 .33	−0 .22 ±0 .27	−0 .01 ±0 .20
	SEELIGER	−0 .14	+0 .21	(+0 .28)	+0 .01
	A	−0 .12	+0 .17	+1 .18	+0 .05
	C	−0 .15	+0 .23	−0 .17	−0 .01

[1]) De hypothese A was ook reeds in het geciteerde artikel in „The Observatory" doorgevoerd. Door een vergissing is daar voor de densiteit q_2 0.37 opgegeven in plaats van 0.93. Ik heb de oorspronkelijke getallen van SEELIGER gebruikt. De kleine afwijkingen van de door den Heer WOLTJER gevondene zijn van geen belang.

q_1 en q_2 zijn de densiteiten der beide ellipsoiden in die der zon als eenheid uitgedrukt.

SEELIGER had de waarde van $\frac{di}{dt}$ voor de aarde niet berekend. Het in de tabel gegeven getal is ontleend aan de voorafgaande mededeeling van den Heer WOLTJER.

Uit deze residu's blijkt dat de residu's C, even bevredigend zijn als die van SEELIGER: de ellipsoïde b is derhalve *geen* noodzakelijk deel van de verklaring. De rotatie r_1 kan echter niet gemist worden. Immers, hoewel de residu's A voor alle andere elementen vrij bevredigend zijn (er zijn, als men de excentriciteiten niet meetelt, van 10 residu's slechts 3 grooter dan de m. f.), geeft deze hypothese een afwijking in de seculaire verandering van de helling der ecliptica, die ten eenenmale ontoelaatbaar is.

De groote invloed van de ellipsoïde b op de ligging der ecliptica is natuurlijk toe te schrijven aan de groote helling van haar equatorvlak op de ecliptica. Legde men dit b.v. in het onveranderlijk vlak van het zonnestelsel in plaats van in den zonsaequator, dan zou deze invloed veel kleiner worden. Het is echter niet a priori te zeggen of het mogelijk zou zijn de ligging en densiteit van deze ellipsoïde zoo te kiezen dat zij den gewenschten invloed had op den knoop van Venus, zonder de aardbaan merkbaar te storen.

Met de knoopenbewegingen bij de andere planeten komt bij de aardbaan overeen de planeten-precessie. Stelt men deze voor door λ, dan is, voor $t = t_0$

$$\Delta\lambda \,.\, sin\, \varepsilon = \frac{dp}{dt},$$

waar p de door den Heer WOLTJER gebezigde grootheid is. Men vindt aldus voor de drie hypothesen

SEELIGER	$\Delta\lambda = +\,0''.47$
A	$+\,1\ .13$
C	$+\,0\ .15$

NEWCOMB geeft geen afwijking tusschen waarneming en theorie in de rubriek $sin\, i \frac{d\Omega}{dt}$ voor de Aarde. In den tijd van de publicatie der „Astronomical Constants" (1895) was dan ook de opvatting zeker gewettigd dat het niet mogelijk is de planetenprecessie uit de waarnemingen af te leiden. Echter zijn sedert dien tijd zeer nauwkeurige precessie-bepalingen uitgevoerd door NEWCOMB zelven (Astr. Papers Vol. VIII) en BOSS (Astr. Journal, Vol XVI, Nrs. 612 en 614). Nu

hangt de algemeene precessie in rechte klimming af van de planetenprecessie, die in declinatie echter niet. Men heeft n.l.

$$m = l \cos \varepsilon - \lambda$$
$$n = l \sin \varepsilon$$

waar l de lunisolaire precessie is.

Newcomb bepaalde l uit de rechte klimmingen en de declinaties afzonderlijk, en vond een groot verschil. Wil men dit opvatten als een correctie tot de planetenprecessie, dan zou deze correctie zijn

$$\Delta\lambda = + 0''.47.$$

Boss bepaalde m en n afzonderlijk, de laatste zoowel uit rechte klimmingen als uit declinaties. Men vindt hieruit (als men met Boss en Newcomb een equinoxcorrectie $\Delta e = + 0''.30$ invoert)

$$\Delta\lambda = + 0''.85 \pm 0''.22.$$

De m.f. bevat niet de onzekerheid der correctie Δe. De ware waarde zal ongeveer $\pm 0''.25$ zijn. De m.f. van het uit Newcomb's werk afgeleide getal is moeilijk te schatten, maar men kan veronderstellen dat zij gelijk is aan die van Boss. Het gemiddelde der twee bepalingen zou dan zijn

$$\Delta\lambda = + 0''.66 \pm 0''.18\ ^{1}).$$

Het is nu wel opmerkelijk dat deze correctie hetzelfde teeken heeft als die welke uit de attractie van Seeliger's ellipsoïden volgt. Men moet echter niet vergeten dat het zeer goed mogelijk is de afwijkingen tusschen de bepalingen van m en n toe te schrijven aan systematische eigenbeweging der sterren. Hough en Halm hebben (M.N. Vol. 70, blz. 586) uit de hypothese dat de sterren ongelijk verdeeld zijn over de beide sterstroomen een systematisch verschil verklaard, dat equivalent is met eene correctie (voor Newcomb) [2])

$$\Delta\lambda = + 0''.56.$$

Wat de resultaten van den Heer Woltjer omtrent de Maansbeweging betreft, de door hem gevonden seculaire bewegingen van den knoop en het perigaeum zijn voornamelijk aan de binnenste ellipsoïde te wijten, en veranderen dus niet veel als men de hypothese van Seeliger door de hypothesen A of C vervangt.

[1]) Ook L. Struve vindt (A. N. Bd. 159, blz. 383), een verschil in dezelfde richting, waaruit men, als zijn systematische correctie ν verwaarloosd wordt, zou vinden

$$\Delta\lambda = + 0''.93 \pm 0''.80\ .$$

De m. f. moet weer vergroot worden wegens den invloed der verwaarloosde correctie ν.

[2]) Voor Struve's materiaal zou de correctie $+ 0''.77$ bedragen. Voor Boss hebben Hough en Halm hunne berekening natuurlijk nog niet uitgevoerd.

Men heeft n.l.

	$\frac{d\tilde{\omega}}{dt}$	$\frac{d\Omega}{dt}$
SEELIGER	$+ 2''.11$	$- 2''.50$
A	$+ 2\ .04$	$- 3\ .30$
C	$+ 2\ 10$	$- 2\ .06$

Vooralsnog zijn deze grootheden beneden de grens van de onzekerheid der waarnemingen.

Natuurkunde. — De Heer JULIUS biedt eene mededeeling aan: *„Toetsing van de dispersie-theorie der zonneverschijnselen aan de metingen van* ADAMS *en* ST. JOHN *betreffende verplaatsingen van de Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken."*

(Medegedeeld in de vergadering van 28 Februari 1914).

Voor nagenoeg alle verschijnselen, zoowel telescopische als spectroscopische, die de lichtverdeeling over de zonneschijf betreffen, worden onderling samenhangende verklaringen gevonden als men uitgaat van de hypothese, dat de duisterheid der Fraunhofersche lijnen in hoofdzaak niet op absorptie, doch op anomale breking en verstrooiing van het licht berust.

Men weet dat afzonderlijke groepen van zulke lichtverschijnselen ook op geheel andere wijzen kunnen worden uitgelegd, sommige als gevolgen van selectieve emissie en absorptie bij verschillende temperaturen, andere als luminescentie-werkingen, weer andere als effecten van drukking, van beweging in de gezichtslijn, van magnetische velden, enz.; maar geen dier verklaringsbeginselen laat een zoo algemeene toepassing toe als de anomale dispersie. Dit moge voor de dispersietheorie eene aanbeveling zijn — een voldoende grond om haar te aanvaarden is het natuurlijk niet, zoolang nog getwijfeld kan worden aan de juistheid van haar grondstelling: dat straalbreking in de zon voor ons merkbaar is.

Bij velen schijnt die twijfel inderdaad te bestaan. Onlangs bijv. heeft GOUY eene verhandeling gepubliceerd: „Sur l'absence de réfraction sensible dans l'atmosphère du Soleil". [1])

Hoe echter kan men *zekerheid* verkrijgen aangaande de oorzaak van een zonneverschijnsel? In absoluten zin is dat nimmer mogelijk; maar wanneer een zeer algemeen voorkomend verschijnsel ontdekt

[1]) C. R. **157**, p. 1111—1114, 8 Dec. 1913.

wordt, gemakkelijk te verklaren uit het oogpunt van één theorie, en volmaakt raadselachtig wanneer men het beschouwt uit welk van de andere bestaande gezichtspunten ook, dan mag men althans voorloopig beweren dat de juiste oorzaak gevonden is. In dien zin acht men het bijv. door HALE's ontdekking van de polarisatieverschijnselen bij lijnen in het vlekkenspectrum *bewezen*, dat er magnetische velden zijn op de zon.

Met evenveel overtuiging zal men misschien spoedig kunnen uitspreken, dat anomale dispersie bij zonneverschijnselen een overwegende rol speelt.

Deze verwachting is gegrond op merkwaardige betrekkingen die aan den dag gekomen zijn bij het bestudeeren van waarnemingsresultaten, op Mount Wilson verkregen, deels door ADAMS [1]), deels door ST. JOHN [2]). De bedoelde metingen van ADAMS betreffen de algemeene verschuiving naar het rood van de Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den rand der zonneschijf ten opzichte van hare plaatsen in het spectrum van het midden der schijf; terwijl de metingen van ST. JOHN betrekking hebben op het zoogenaamde „EVERSHED-effect", d.w.z. op een eigenaardige vervorming van alle lijnen in het spectrum van excentrisch gelegen zonnevlekken, indien de spleet in het zonnebeeld geplaatst is volgens den straal der schijf, die door het midden der vlek gaat.

In de eerste plaats willen wij doen zien dat de gangbare verklaringen van de genoemde twee typen van lijnverschuivingen op onoverkomelijke moeilijkheden stuiten. Daarna zullen wij diezelfde verschijnselen bezien uit het oogpunt van de leer der anomale dispersie, en betere overeenstemming vinden tusschen theorie en feiten. Bovendien doet die theorie het bestaan van zekere, tot nog toe niet opgemerkte, betrekkingen vermoeden; deze worden in het gepubliceerde waarnemingsmateriaal werkelijk aangetroffen en zijn van zoodanigen aard, dat zij het onmiddellijk bewijs schijnen te leveren voor de juistheid der grondhypothese aangaande den aard der Fraunhofersche lijnen.

Heerschende denkbeelden omtrent de oorzaak van de algemeene rood-verschuiving der Fraunhofersche lijnen. — Geringe verplaatsing naar het rood wordt bij nagenoeg alle Fraunhofersche lijnen óók zelfs waargenomen in het spectrum van het midden der schijf.

[1]) Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory No. 43; Astroph. Journ. **31**, 30, 1910.

[2]) Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory No. 69 and No. 74; Astroph. Journ. **37**, 322, and **38**, 341, 1913.

Men heeft dit verschijnsel, en het toenemen van die verschuiving bij het naderen tot den rand, toegeschreven aan de *drukking* in de omkeerende laag. Onlangs echter is door EVERSHED [1]) aangetoond, op grond van uitvoerige vergelijking met experimenteele onderzoekingen, dat deze verklaring onmogelijk kan worden volgehouden. Hij zoekt dus de oorzaak in beweging van de absorbeerende dampen in de gezichtslijn. De verplaatsingen zouden dan beduiden dat alle stoffen in de omkeerende laag in dalende beweging zijn, maar dat bovendien hare snelheden een tangentieele component bezitten, die steeds naar den rand der schijf gericht is en aan den rand zelven grooter is dan de vertikale snelheid in het midden der schijf. Volgens waarnemingen, op Mount Wilson verricht, zijn de heldere chromosfeerlijnen gemiddeld evenveel naar het rood verschoven als de Fraunhofersche lijnen in het spectrum van den rand; en ook de lijnen van het spectrum der protuberanties vertoonen volgens EVERSHED een overmaat van verplaatsing naar het rood. Wil men dit alles uitleggen op grond van het beginsel van DOPPLER, dan moet dus worden aangenomen dat in het bijzonder de *aarde* een zeer merkbare afstooting uiteefent op de gassen der zonneatmosfeer. Van een dergelijken invloed, door andere planeten uitgeoefend, bespeurt men niets. En waar blijft de van ons wegstroomende stof? Een compenseerende terugstrooming wordt spectroscopisch niet geconstateerd; die moet dus in verborgen diepten haar weg vinden en zoo den kringloop sluiten.

Zulke gevolgtrekkingen kan men toch niet aannemelijk achten; te minder wanneer ook nog overwogen wordt, dat de lijnverplaatsingen *zeer* uiteenloopend van grootte zijn voor de verschillende lijnen, zelfs voor de lijnen van eenzelfde element; wat dus niet slechts wijzen zou op een sterk uitgesproken selectief karakter van de afstootende werking der aarde ten opzichte van verschillende emissie- of absorptiecentra, maar bovendien op een volkomen raadselachtigen stroomingstoestand van de gebonden electronen in de zon.

Men zal moeten erkennen dat de beide uitleggingen van de algemeene verschuiving der Fraunhofersche lijnen naar rood, zoowel die volgens het beginsel van DOPPLER als die welke op de verplaatsing door druk berust, hopeloos vastgeloopen zijn.

Heerschende denkbeelden aangaande de oorzaak van het EVERSHED-*effect in het spectrum van zonnevlekken.* — Even ongunstig staat het met de verklaring, door EVERSHED en ST. JOHN gegeven van het feit dat bij radiaal in het zonnebeeld gestelde spleet de lijnen in het

[1]) The Observatory, March 1914, p. 124. Kodaikanal Obs. Bulletin No. 36.

vlekkenspectrum steeds zwak *S*-vormig gebogen schijnen, en wel naar *rood* verschoven aan den naar den zonne*rand* gekeerden kant, naar *violet* aan den naar het *midden* gekeerden kant. Volgens hen wijzen die lijnverplaatsingen erop, dat de zonnegassen uit het midden der vlek straalsgewijze naar buiten [1]) stroomen, evenwijdig aan de oppervlakte der zon. Bij een dergelijken stroomingstoestand zou inderdaad het beginsel van DOPPLER qualitatief van de waargenomen verschijnselen tot op zekere hoogte rekenschap kunnen geven.

Onoverkomelijke moeilijkheden ontstaan echter als wij de relatieve grootte der verplaatsing van verschillende lijnen in aanmerking nemen.

Vooreerst blijkt, dat de verplaatsingen ontwijfelbaar afhankelijk zijn van de lijnsterkte. Berekent men voor iedere klasse van lijnsterkte de *gemiddelde* verplaatsing, dan nemen de zoo gevonden waarden geleidelijk af met toenemende lijnsterkte. ST. JOHN heeft beproefd, van deze bijzonderheid rekenschap te geven door invoering van de nieuwe hypothese, dat de lijnen op grootere diepte ontstaan naarmate zij zwakker zijn. De gevonden betrekking zou dan beduiden, dat de radiale uitstroomingssnelheden afnemen bij overgang van de diepere naar de hoogere niveaux der omkeerende laag. Maar uit physisch oogpunt is die hulphypothese, zacht uitgedrukt, bedenkelijk. In alle lijnspectra die wij kennen, komen gelijktijdig zwakke en sterke lijnen voor. Moet nu een element op de zon in een hooggelegen niveau alleen zijn sterke lijnen, in een laaggelegen niveau alleen zijn zwakke lijnen vertoonen? Zonden we dan niet alle denkbeelden aangaande spectraalreeksen moeten prijsgeven, en groote moeilijkheden scheppen voor het vergelijken van laboratoriumresultaten met de uitkomsten van astrophysisch onderzoek?

Maar het ergste is nog, dat zelfs als de hulphypothese van ST. JOHN toelaatbaar was, de verklaring op grond van het DOPPLER-effect *toch* tot onhoudbare gevolgtrekkingen zou leiden. Want ook voor ijzerlijnen van gelijke sterkte, die dus volgens ST. JOHN tot eenzelfde niveau zouden behooren, zijn de bedragen der verplaatsing uitermate verschillend, veel meer dan kan worden toegeschreven aan onzekerheid van de metingen. En men kan toch redelijkerwijze niet onderstellen dat in eenzelfde niveau de bestanddeelen van een gasmengsel verschillende stroomingssnelheden hebben, kenmerkend voor de daarin aanwezige soorten gebonden electronen!

Beproeven wij ten slotte ook over deze moeilijkheid nog eens heen

---

[1]) Van de 506 gemeten lijnen zijn er 13 die verplaatsingen toonen in den tegenovergestelden zin, en dus zouden wijzen op het toestroomen van stof uit de omgeving naar het midden der vlek. Deze lijnen onderscheiden zich ook in andere opzichten van de overige; zij zullen in eene latere mededeeling uitvoerig ter sprake komen

te stappen, dan staan wij voor de vraag: Van waar komt de stof, die uit het centrum der vlek zich straalsgewijs verbreidt over de oppervlakte? Zij moet in de umbra uit de diepte opstijgen, en haar beweging moet geleidelijk van eene vertikale in een horizontale overgaan. Men zou dus verwachten, in het spectrum der umbra een merkbare verplaatsing der lijnen naar het violet aan te treffen, vooral bij vlekken, die zich nabij het midden der schijf bevinden; en in het spectrum der penumbrae van excentrisch gelegen vlekken zou de vertikale component der beweging de verschuivingen naar het violet grooter, en die naar het rood kleiner doen zijn. Van dit alles echter toont het spectroscopisch onderzoek zoo goed als niets. De vraag naar de herkomst van de materie, die uit de zonnevlekken naar alle richtingen afvloeit blijft onopgelost.

Als eersten, ja zelfs als afdoenden grond voor het toeschrijven van de lijnverplaatsingen aan beweging in de gezichtslijn voert St. John aan, dat de verplaatsingen evenredig zijn met de golflengte. In fig. 1

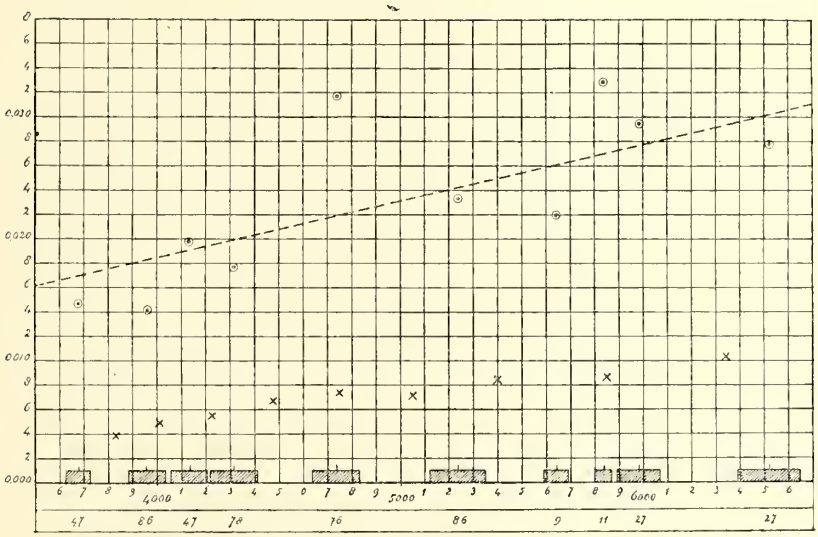


Fig. 1

nu heb ik langs de abscissenas door arceering de gebieden uit het spectrum aangeduid, waarin al de door St. John gemeten lijnen begrepen zijn. Onder elk gebied vindt men aangegeven hoeveel gemeten lijnen er in voorkomen; en daarboven toont ons de ligging van een punt met cirkeltje het gemiddelde bedrag der verplaatsing voor dat gebied. Al de gegevens zijn ook opgenomen in Tabel I. Waren de verplaatsingen evenredig met de golflengten, dan zouden de punten hebben moeten liggen nabij de gestippelde rechte lijn. Zij

TABEL I.

Gemiddelde verplaatsingen in opeenvolgende deelen van het spectrum.

Deel van het spectrum	Aantal gemeten lijnen	Gemiddelde λ	Gemiddelde verplaatsing
λ 3625 tot 3725	47	3675	0.0147
3880 » 4035	86	3957	0.0141
4055 » 4205	47	4130	0.0197
4215 » 4410	78	4312	0.0176
4635 » 4830	76	4732	0.0317
5120 » 5350	86	5235	0.0233
5590 » 5690	9	5640	0.0219
5800 » 5870	11	5835	0.0328
5890 » 6070	27	5980	0.0294
6390 » 6650	27	5620	0.0277

wijken daarvan véél meer af dan uit waarnemingsfouten verklaard kan worden. De waarden 0,0317 bij λ 4732 en 0,0233 bij λ 5235 bijvoorbeeld zijn gemiddelden respectievelijk voor 76 en 86 lijnen; de verschillende lijn*sterkten* zijn in beide groepen ongeveer gelijkelijk vertegenwoordigd; men is dus wel genoodzaakt te besluiten dat, afgezien van den invloed der lijnsterkte, het bedrag der verplaatsingen een grootheid is die fluctueert langs het spectrum. Wel is waar zijn, over het geheel genomen, de verplaatsingen grooter in het roode dan in het violette deel van het spectrum, maar van *evenredigheid* met de golflengte is geen sprake.

Van welken kant men de theorie van Evershed en St. John ook bekijkt, overal ziet men haar afstuiten op groote bezwaren.

De verschuivingen der Fraunhofersche lijnen naar het rood, beschouwd uit het oogpunt van de anomale-dispersietheorie. — Elke resoneerende electronensoort in een doorstraalde middenstof doet daarvan den brekingsindex in de omgeving van het resonantiegebied varieeren op de wijze, aangeduid in Fig. 2 bij de lijn A_1. Als de beschouwde electronensoort er niet was, zou op die plaats van het spectrum de brekingsindex een zekere waarde n_0 bezitten, bepaald door den gezamenlijken invloed van de overige electronen. In de figuur is ondersteld dat n_0 grooter is dan 1.

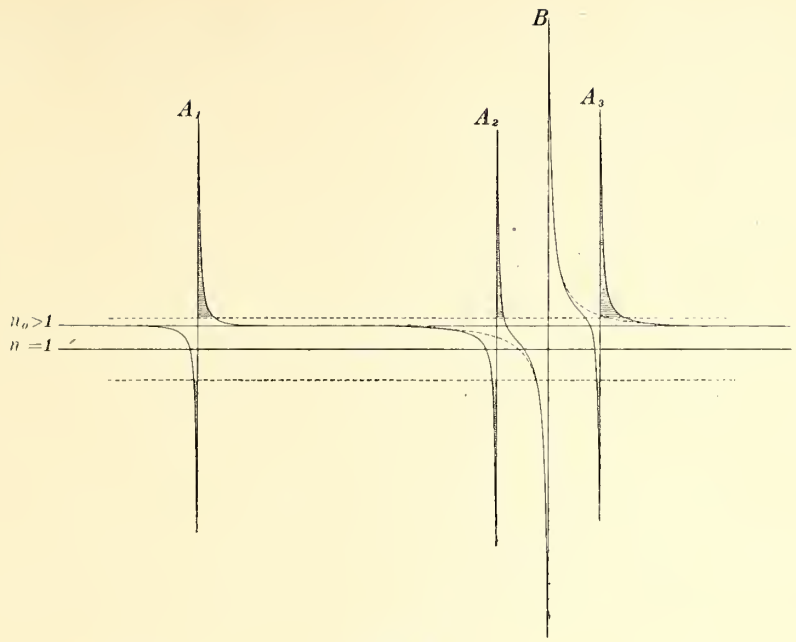


Fig. 2.

Van beteekenis voor hetgeen in de middenstof gebeuren zal met de verschillende lichtsoorten uit de omgeving van A_1 is nu de waarde der „brekende kracht" $n-1$ van het medium voor elke golflengte. Evenredig met $(n-1)^2$ is de *moleculaire verstrooiing* (Rayleigh) [1]; afhankelijk van $\pm (n-1)$ zijn in het algemeen de *brekingseffecten* die zich vertoonen als het licht ruimten doorloopt waar de optische dichtheid van plaats tot plaats verschilt. [2]

Stralen voor welke n weinig van de eenheid afwijkt, ondergaan in de onregelmatige dichtheidsgradiënten der zonnegassen slechts geringe veranderingen van richting en brengen dus weinig lichtcontrasten teweeg. Laten wij deze stralen buiten beschouwing. In de figuur trekken wij dus twee evenwijdige stippellijnen op gelijke afstanden boven en onder de lijn $n = 1$; dan zullen waarneembare brekings- en verstrooiingseffecten in hoofdzaak slechts worden voortgebracht door de stralensoorten, wier waarden van n uitsteken *buiten* de zone die tusschen de stippellijnen begrepen is. De twee gearceerde velden zijn dan in zekeren zin maat voor het gemiddeld bedrag der uitwerkingen van anomale dispersie, welke men aan de beide kanten der lijn A_1 verwachten mag. Wordt nu inderdaad,

[1] In de *allernaaste* omgeving van het resonantiegebied gaat de formule van Rayleigh niet ongewijzigd door. Vergel. bijv. Natanson, Bulletin de l'acad. d. sc. de Cracovie, Janvier 1914.

[2] Versl. Natuurk. Afd. XVIII, blz. 194—200, 1909.

overeenkomstig onze hypothese, de duisterheid der lijn hoofdzakelijk door anomale dispersie veroorzaakt, dan ziet men onmiddellijk dat de lijn asymmetrisch moet zijn, en wel schijnbaar verschoven naar rood indien $n_0 > 1$.

De verschuiving naar rood moet toenemen naarmate men den rand der schijf nadert. Immers nabij den rand zijn geringere straalkrommingen reeds voldoende om te veroorzaken dat naar ons toegerichte stralen uit richtingen afkomstig zijn, van waar zij weinig licht meebrengen. Men kan in Fig. 2 met dien toestand rekening houden, door de twee stippellijnen dichter bij de lijn $n = 1$ aan te brengen. Het is duidelijk dat daardoor de breedte der lijn toeneemt, en wel vooral aan den kant van het rood. Dit komt juist overeen met het waargenomen karakter der verplaatsingen, zooals dat door Buisson en Fabry en door Adams beschreven wordt.

Adams, die het verschijnsel aan drukking toeschrijft, is natuurlijk niet op het denkbeeld gekomen om eens te onderzoeken of wellicht de grootte der verplaatsingen samenhangt met de sterkte der lijnen. Evershed vond, dat in het spectrum van het midden der schijf gemiddeld de sterkere lijnen veel grootere verplaatsingen toonen dan de zwakkere. Hij onderstelt, dat dit met niveau-verschillen samenhangt [1]); want zijn verklaring van de verschuivingen (op grond van het beginsel van Doppler) kon op zichzelf evenmin als die van Adams het bestaan van een verband tusschen verschuiving en lijnsterkte doen vermoeden. De dispersie-theorie echter leidt tot de volgende betrekking. Daar de verplaatsing niet anders is dan een uiting van de asymmetrie der lijn, is haar bedrag een *fractie* van de lijnbreedte, en neemt daarom toe van de zeer zwakke naar de sterkere lijnen. Maar er staat tegenover, dat met het toenemen van de lijnsterkte de bedoelde fractie kleiner wordt. Immers denken wij ons, bij een gegeven constante waarde van n_0, dispersiekrommen geteekend voor lijnen van verschillende sterkte, dan zien wij gemakkelijk in, dat bij zeer sterke lijnen de asymmetrie veel minder duidelijk aan den dag zal treden, omdat de betrekkelijk kleine waarde van $n_0 - 1$ daar weinig merkbaar verschil teweeg brengt tusschen de gemiddelde groote bedragen van $+ (n-1)$ aan den rooden en $-(n-1)$ aan den violetten kant der lijn. Het grootst moeten dus de verplaatsingen zijn voor lijnen van middelbare sterkte.[2])

Toetsen wij deze gevolgtrekking aan het waarnemingsmateriaal

---

[1]) Evershed, Kodaikanal Observatory, Bulletin N°. 36, p. 50.

[2]) Deze bijzonderheden heb ik reeds in 1910 uit de theorie afgeleid (zie Versl. Natuurk. Afd. XVIII, blz. 923), maar toen niet geverifieerd.

van ADAMS [1]). Tabel II geeft het resultaat der groepeering van de

TABEL II.

Lijnverplaatsingen aan den rand der zonneschijf volgens metingen van ADAMS. Gemiddelden voor de verschillende lijnsterkten

Lijnsterkte	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9—12	15—40
Aantal gemeten lijnen	7	51	99	106	71	40	41	14	12	11	15
Gemiddelde verplaatsing (Eenheid = 0.001 Å)	3.6	5.5	6.6	6.8	7.1	8.8	8.3	8.8	7.9	5.3	3.0
Kleinste waarde	0.000	−0.001	+0.001	−0.004	−0.001	+0.004	+0.005	+0.004	+0.003	−0.002	+0.001
Grootste waarde	+0,007	+0.015	+0.014	+0.012	+0.013	+0.014	+0.014	+0.013	+0.014	+0.014	+0.008

metingen naar de lijnsterkte. Op den tweeden regel vindt men voor elke sterkteklasse het aantal gemeten lijnen; op den derden regel de gemiddelde verplaatsingen, in duizendste deelen van Ångströmsche eenheden. Verder zijn dan nog opgegeven de kleinste en de grootste waarde, in elke klasse aangetroffen. (Daarbij beduiden negatieve getallen verplaatsingen naar het violet; deze kwamen in het geheel slechts bij 5 lijnen voor).

Op het hoofdkarakter van het verschijnsel, namelijk dat de verplaatsingen zoo uiterst verschillend van grootte gevonden worden, ook in eenzelfde sterkteklasse, komen we aanstonds terug; maar uit den gelijkmatigen gang in de gemiddelden (waarin de fluctuaties langs het spectrum vereffend zijn) mogen wij veilig besluiten dat de verschuivingen inderdaad sterk afhankelijk zijn van de intensiteit der lijnen. Het grootst zijn zij voor lijnen van de intensiteiten 5, 6 en 7; zoowel voor zwakkere als voor sterkere lijnen nemen ze geleidelijk af, in volmaakte overeenstemming met de eischen der dispersietheorie.

Ook van het verband tusschen verplaatsingen en golflengte moeten we nu nog trachten rekenschap te geven. Tabel III toont voor opeen-

TABEL III.

Lijnverplaatsingen aan den rand der zonneschijf volgens metingen van ADAMS. Gemiddelden voor opeenvolgende deelen van het spectrum.

Deel van het spectrum	3740—3923	3923—4100	4100—4350	4350—4600	4600—4900	4900—5200	5200—5600	5600—6100	6100—6580
Aantal gemeten lijnen	52	54	70	76	38	41	54	34	50
Gemidd. verplaatsing (Eenheid = 0.001 Å)	3.9	4.9	5.5	6.7	7.4	7.1	8.4	8.6	10.3

[1]) Astrophysical Journal **31**, 30—61, 1910.

volgende deelen van het spectrum vooreerst de aantallen der daarin door ADAMS gemeten lijnen, en dan de gemiddelde verplaatsingen. In Fig. 1 (blz. 1247) zijn deze waarden door kruisjes aangeduid. Zij nemen geleidelijk toe met toenemende golflengte (behoudens een kleinen teruggang bij λ 5000 die *misschien* toevallig is[1]).

De volgende denkbeelden omtrent mogelijke oorzaken dier toeneming spreek ik slechts onder voorbehoud uit. In de eerste plaats zou het kunnen zijn dat de waarde van n_0 (de oorzaak van de asymmetrie) gemiddeld stijgt van violet naar rood[2]); en dit behoeft natuurlijk niet gelijkmatig te gebeuren, dus de anomalie bij λ 5000 is op deze wijze tevens begrijpelijk.

Een tweede oorzaak die de verplaatsingen kan doen toenemen met de golflengte is gelegen in het gezamenlijk effect van onregelmatige straalbreking en moleculaire diffusie van het licht. Denken wij ons voor een oogenblik de onregelmatige dichtheidsgradienten in de zonnegassen eens alle verdwenen, zoodat alleen de zwakke radiale gradient overblijft. De heldere kern van de zon zou dan gezien worden door een matig doorschijnende middenstof heen, door een soort van dunnen nevel, als gevolg van moleculaire verstrooiing. Daar de verstrooiings-coëfficient omgekeerd evenredig is met de vierde macht van de golflengte, zou een bepaalde graad van nevelachtigheid voor violet licht op een hooger niveau worden aangetroffen dan voor rood licht. Waren er zelf-lichtende of absorbeerende voorwerpen in het medium aanwezig, dan zou men ze in rood licht op grootere diepte nog gewaarworden dan in violet licht. Laten wij nu de onregelmatige dichtheidsgradienten weer terugkeeren, en daarmee de richting-veranderingen der stralen en de ongelijkmatige verdeeling der lichtsterkte. Blijkbaar zullen de roode lichtbundels gemiddeld grootere afstanden door de zon hebben afgelegd eer zij uittreden, dan de violette bundels. Rood licht heeft dus in het algemeen meer gelegenheid gehad om groote veranderingen van richting te ondergaan en daardoor contrasten voort te brengen, dan violet licht. Zoo zouden dus alle brekings-effecten, o.a. de verschuiving der Fraunhofersche lijnen naar het rood, kunnen toenemen met de golflengte.

Ten slotte nog een woord over de groote ongelijkheid der verplaatsingen, zelfs voor lijnen van gelijke sterkte. De dispersietheorie

---

[1]) Op dezelfde plaats van het spectrum treft men intusschen ook in de grootte van het EVERSHED-effect den sterksten achteruitgang aan; en merkwaardigerwijze vertoont de tabel van H. C. VOGEL, betreffende diens spectrofotometrische metingen van de verdeeling der lichtsterkte over de zonneschijf, in dat spectraalgebied eveneens een anomaal verloop.

[2]) Vergelijk „Le Radium" VII, Oct. 1910.

Behoort bij 't Verslag van 28 Maart 1914,

Dl. XXII, pag. 1196. Noot 2.

Verder kan men iets, wat voor eene dergelijke periodiciteit eveneens als argument kan gelden, nog afleiden uit de gegevens omtrent de *smeltpunten* van deze elementen en van hunne analoge verbindingen. Volgens MUTHMANN en WEISS toch (Lieb. Ann. **331**. 1. (1904).) smelt het *La* bij 810° C., *Ce* bij 623° C., *Pr* bij 940° C. en *Nd* bij 840°; terwijl volgens BOURION (Ann. de Chim. et Phys. (8). **20**. 547. (1910).), de smeltpunten der *chloriden* zijn : voor $LaCl_3$: 890° C. ; voor $CeCl_3$: 848° ; voor $PrCl_3$: 810° ; voor $NdCl_3$: 784° C. ; voor $SmCl_3$: 686° C. ; voor $GdCl_3$: 628° C. ; voor $TbCl_3$: 588° C., doch voor $DysCl_3$ bijna 100° C. *hooger*, nl. : 680° C.

verklaart die eenvoudig uit de verscheidenheid der waarden van n_0. De verhouding namelijk van n_0—1 tot de bedragen van $\pm$ (n—1) in de omgeving eener lijn bepaalt den graad van haar asymmetrie; en de grootheid n_0 moet noodzakelijk sterk fluctueeren langs het spectrum, omdat zij beheerscht wordt door de ligging en de sterkte van al de lijnen, behoorende tot de omgeving der beschouwde lijn.

Het Evershed-*effect in het spectrum van zonnevlekken, beschouwd uit het oogpunt der anomale-dispersietheorie.* — Uit de in 1909 ontwikkelde hypothese omtrent den oorsprong der lichtverdeeling in zonnevlekken vloeit, gelijk destijds reeds werd aangetoond [1]), een verklaring van het Evershed-effect onmiddellijk voort. Naar die uiteenzetting moet hier verwezen worden. De bedoelde vlekkenhypothese heeft inmiddels aan waarschijnlijkheid gewonnen, omdat verbeterde inzichten aangaande het wezen der fotosfeer [2]) thans veroorloven zich voor te stellen, dat de gebieden van minimale optische dichtheid (vortexgebieden), die zich als vlekken openbaren, gelegen zijn *beneden* het fotosfeer-niveau, in lagen dus waar ongetwijfeld dichtheidsgradienten van voldoend bedrag worden aangetroffen om de vereischte straalkrommingen te veroorzaken. De cirkelbogen SS' in de figuren der genoemde mededeeling van 1909 mogen dus nu deelen voorstellen van een *beneden* de fotosfeer gelegen niveau.

Verder neme men in aanmerking dat die teekeningen geheel *schematisch* bedoeld zijn. In een werkelijke vlek zijn de toestanden veel ingewikkelder. De vorm der depressie is daar niet, zooals aangenomen werd, sferisch ; en allerlei onregelmatige gradienten zullen zich bovendien leggen over den meer stelselmatigen dichtheidsgradient van het vortexgebied. Maar de figuren illustreeren voldoende hoe het hoofdkarakter van het verschijnsel verklaard kan worden, namelijk de verschuiving der lijnen van het spectrum der penumbra naar *rood* aan de randzijde, en naar *violet* aan de centrum-zijde van een excentrisch geplaatste zonnevlek.

Thans moeten wij de theorie gaan toetsen aan de algemeene wetten en de fijnere bijzonderheden van het verschijnsel, voor zoover die uit de waarnemingen van St. John zijn af te leiden.

Twee wetten werden door St. John in het licht gesteld : de afneming van het gemiddeld bedrag der verplaatsingen naarmate de lijnsterkte toeneemt, en het grooter worden van de verplaatsingen met de golflengte. Op den derden, zeer treffenden, regel dat voor

[1]) Versl. Natuurk. Afd. XVIII, blz. 190—194, 1909,

[2]) Versl. Natuurk. Afd. XXII, blz. 64, 1913.

elke gegeven lijnsterkte en kleur de bedragen der verplaatsingen toch nog zoo uitermate sterk verschillen van lijn tot lijn, vestigt hij de aandacht niet in het bijzonder.

Juist aan deze derde eigenaardigheid, waarmee de heerschende voorstellingen omtrent de zon geen weg weten, kan een criterium voor de bruikbaarheid der dispersietheorie worden ontleend. Dit willen wij eerst aantoonen; om dan vervolgens de beide andere algemeene wetten van het verschijnsel te behandelen.

De getallen, door ST. JOHN als „verplaatsingen" opgegeven, beduiden steeds: de verschillen in plaats tusschen de geschatte „zwaartepunten" van de doorsneden eener lijn aan de twee tegenovergestelde randen der vlek. Zij meten dus, om zoo te zeggen, de vervorming of scheefheid van de lijnen.

Indien nu de zoo gedefinieerde verplaatsing eener lijn A afhangt van het brekend vermogen der middenstof voor omliggende golven, moet zij merkbaren invloed ondervinden van een sterke nabnrige lijn B, omdat deze op bepaalde wijze den brekingsindex doet varieeren. In de rechterhelft van Fig. 2, blz. 1249 is de anomalie der dispersie-kromme die door B alléén zou zijn teweeggebracht, voorgesteld door gedeeltelijk gestippelde kromme lijnen. Ligt A in de nabijheid van B, in een der posities A_2 of A_3, dan superponeert zich haar eigen dispersie-anomalie (die in A_1 te zien is) op de gestippelde takken en wordt dus vervormd. Daar het brekend vermogen van de middenstof gegeven is door de waarden van $n-1$, zal het voor de omgeving van A verschillend zijn in de drie gevallen, voorgesteld door A_1, A_2 en A_3. Wij zullen weer buiten beschouwing laten de zone, begrepen tusschen twee evenwijdige lijnen ter weerszijde van de lijn $n=1$, omdat de waarden van n die daarbinnen liggen geen merkbare brekingseffecten teweegbrengen. De gearceerde velden geven dus aan, welke golven bijdragen tot de vorming der dispersiebanden, en tevens in welke mate zij dat doen. Het R-licht[1]), beantwoordend aan de velden die boven de zone uitsteken, veroorzaakt de lijnverplaatsing naar rood die men aan de randzijde der vlek waarneemt; het V-licht, beantwoordend aan de velden die onder de zone uitsteken, bewerkt de verschuiving naar violet aan den centrum-kant.

Vergelijken wij nu voor de gevallen A_1, A_2 en A_3 de horizontale afstanden tusschen de „zwaartepunten" van hun R-veld en hun V-veld, dan zien wij onmiddellijk dat A_2 een kleinere verplaatsing zal toonen dan A_1, en A_3 een grootere verplaatsing dan A_1; maar

[1]) Gedefinieerd in Versl. Natuurk. Afd. XVIII, blz. 190, 1909.

het verschil tusschen de gevallen A_3 en A_1 is minder in het oogloopend dan dat tusschen A_2 en A_1.

De dispersietheorie doet derhalve een zoodanigen *wederzijdschen invloed* van Fraunhofersche lijnen verwachten, dat als een sterkere lijn B gelegen is aan de *roode* zijde van A, de verplaatsing van A *kleiner* zal zijn dan een zekere „normale" of gemiddelde waarde, kenmerkend voor de intensiteitsklasse en de kleur waartoe A behoort; en dat als B zich aan de *violette* zijde van A bevindt, de invloed tegenovergesteld zijn zal, maar geringer.

Op de volgende wijze werd deze verwachting geverifieerd. Na op een atlas van het normale zonnespectrum de 506 door ST. JOHN gemeten lijnen te hebben aangeteekend, zocht ik *al* de gevallen uit, waarin een gemeten lijn A van een intensiteit kleiner dan 4 zich bevond op een afstand van 0,5 Å. of minder aan den violetten kant van een sterkere lijn B. In enkele van die gevallen bezat A bovendien een sterke buurlijn B' op minder dan 0,5 Å. aan den anderen kant: deze werden natuurlijk uitgeschakeld. De overblijvende 43 paren zijn opgenomen in de eerste kolom van Tabel IV, terwijl de tweede kolom de elementen, de derde de intensiteiten geeft. In de vierde kolom vindt men de waargenomen verplaatsingen, in de vijfde de „normale" verplaatsingen. Hoe deze laatste uit het geheele waarnemingsmateriaal werden afgeleid met behulp van door ST. JOHN berekende gemiddelden, is vermeld in eene verhandeling die spoedig verschijnen zal in het Astrophysical Journal. Nog andere bijzonderheden die daar uitvoerig zijn medegedeeld, kan ik hier onbesproken laten. (Zie voor Tabel IV pag. 1256).

De verschillen, opgenomen in de zesde kolom, leveren een verrassende bevestiging van de theorie. Alle (met slechts één ontwijfelbare uitzondering) zijn zij *negatief*, wat zelfs fraaier uitkomt dan verwacht werd, omdat groote fluctuaties behooren tot het karakter van het verschijnsel. De gemiddelde wijziging die de verplaatsing van een lijn A in de positie A_2 ondergaat wegens de nabijheid van B, bedraagt $-0{,}0052$ Å.

Vervolgens zijn uitgezocht de lijnen A, verkeerende in het geval van A_3. Er werden 39 zulke paren aangetroffen, zie Tabel V; 27 daarvan toonen inderdaad *positieve* afwijkingen van de normale verplaatsingen, overeenkomstig de verwachting. Onder de 12 welke negatieve afwijkingen geven, zijn er enkele die óók aan den anderen kant een sterkeren metgezel hebben, hoewel op iets grooteren afstand, en die men dus eigenlijk wel had mogen weglaten uit de lijst. De gemiddelde wijziging der verplaatsing van een lijn A in de positie

TABEL IV.

De *vermindering* in grootte van het EVERSHED-effect in het spectrum van excentrisch gelegen zonnevlekken, waargenomen bij de zwakkere en aan den *violetten* kant gelegen leden van lijn-paren.

λ	Element	Intensiteit	Waargenomen verplaatsing Δ'	Normale verplaatsing	Verschil	Opmerkingen
3649.137	Cr	1	0.014	0.022	— 0.008	
3649.4		5				
3662.096	Ni	3	0.015	0.015	0.000	
3662.38	(Ti)	5				
3686.926	Cr	1	0.016	0.022	— 0.006	
3687.2		3				
3687.234	Fe	3	0.010	0.015	— 0.005	
3687.610	Fe	6				
3688.210	V	1	0.018	0.022	— 0.004	
3688.5		4				
3690.599	Fe	2	0.017	0.020	— 0.003	
3690.8		3				
3707.702	Ti	2	0.013	0.020	— 0 007	
3708.07	Fe	6				
3708.964	Co	1	0.015	0.022	— 0.007	
3709.389	Fe	6				
3895.119	Co	3	0.012	0.015	— 0.003	
groep						
3895.583	Mn	3	0.008	0.015	— 0.007	
3895.803	Fe	7				
3898.032	Fe	3	0.007	0.015	— 0.008	
3898.2		4				
3899.171	Fe	3	0.013	0.015	— 0.002	
3899.21	(V—Fe)	3				
3906.438	Co	2	0.010	0.020	— 0.010	
3906.628	Fe	10				
3913.123	Ni	2	0.016	0.020	— 0.004	
3913.609	Ti	5				

TABEL IV (*vervolg*).

λ	Element	Intensiteit	Waargenomen verplaatsing Δ′	Normale verplaatsing	Verschil	Opmerkingen
3916.879	Fe	5	0.009	0.014	— 0.005	
3917.32	(Fe)	6				
3947.522	?	2	0.014	0.021	— 0.007	
3947.675	Fe	4				
3956.603	Fe	4	0.010	0.014	— 0.004	
3956.879	Fe	6				
3958.073	Co	2	0.018	0.022	— 0.004	
3958.36	(Zr.-Ti)	4				
3962.995	Ti	3	0.012	0.016	— 0.004	
3963.2		4				
3995.899	La	1	0.014	0.023	— 0.009	
3996.14		3				
3997.115	Fe	2	0.019	0.022	— 0.003	
3997.547	Fe	4				
4035.752	Co	2	0 016	0.022	— 0.006	
4035.883	Mn	4				
4109.609	Nd	1	0.016	0.024	— 0.008	
4109.95		4				
4132.100	V	2	0.011	0.022	— 0.011	
4132.235	Fe	10				
4133.755	Fe	2	0.022	0.022	0.000	
4133.95	(Fe-Ce)	4				
4149.360	Zr	2	0.016	0.022	— 0.006	
4149.5		4				
4216.136	CN	1	0.022	0.024	— 0.002	
4216.35	(Fe)	4				
4233.328	Mn-Fe	4	0.017	0.017	0.000	
4233.772	Fe	6				
4271.325	Fe	6	0.009	0.014	— 0.005	Afstand > 0.6Å.

TABEL IV (*vervolg*).

λ	Element	Intensiteit	Waargenomen verplaatsing Δ'	Normale verplaatsing	Verschil	Opmerkingen
4271.934	Fe	15				
4274.746	Ti	2	0.016	0.023	— 0.007	
4274.958	Cr	7				
4289.525	Ca	4	0.015	0.019	— 0.004	
4289.885	Cr	5				
4294.936	Zr	2	0.018	0.023	— 0.005	
4295.29	Dy	6				
4302.353	Fe	2	0.019	0.023	— 0.004	
4302.692	Ca	4				
4315.138	Ti	3	0.010	0.021	— 0.011	
4315.282	Fe	4				
4408.364	V	2	0.027	0.024	+ 0.003	Geinfluenceerd door λ 4407.8, int. 6
4408.54	(V)	4				
5168.832	Ni	1	0.026	0.028	— 0.002	
5169.16	(Fe)	7				
5188.863	Ti	2	0.015	0.026	— 0.011	
5189.0		3				
5226.707	Ti	2	0.020	0.026	— 0.006	
5227.0		4				
5250.385	Fe	2	0.028	0.027	+ 0.001	
5250.82	(Fe)	3				
5298.194	Cr	1	0.021	0.029	— 0.008	
5298.455	Cr	4				
5598.524	Fe	1	0.019	0.030	— 0.011	
5598.711	Ca	4				
5615.520	Fe	2	0.025	0.027	— 0.002	
5615.877	Fe	6				
5624.245	Fe	1	0.027	0.031	— 0.004	
5624.77	(Fe)	4				
				Gemiddeld verschil	— 0.0052	

A_3 onder den invloed van B, is $+ 0{,}0014$ Å. (Bij uitschakeling van de twijfelachtige gevallen zou $+ 0{,}0019$ Å. gevonden zijn).

Het is wel nauwelijks te denken dat deze merkwaardige uitkomst geheel een spel van het toeval zou zijn; maar natuurlijk is voortgezette toetsing aan uitgebreider waarnemingsmateriaal toch zeer gewenscht. Blijkt de betrekking algemeen door te gaan, dan pleit zij zeer ten gunste van de meening, dat het EVERSHED-effect geheel op anomale dispersie berust. (Zie voor Tabel V pag. 1260).

Daarmee is tevens opgelost de vraag naar de oorzaak der aanmerkelijke verschillen in grootte van de verplaatsingen, zelfs bij lijnen van gelijke sterkte. Immers Fig. 2 toont ons, dat het bedrag der verplaatsing eener lijn wel is waar voor een groot deel afhangt van de anomalie die zijzelve in de dispersiekromme teweegbrengt, maar toch ook voor een deel van de gedaante die de dispersiekromme hebben zou als de lijn in kwestie er niet was, dus van den loop van n_0. En het spreekt vanzelf dat n_0 sterk fluctueert langs het spectrum.

Onderzoeken wij verder, hoe uit het oogpunt der dispersietheorie de twee door ST. JOHN genoemde wetten van het EVERSHED-effect te verklaren zijn. Vooreerst dan de toeneming der verplaatsingen met de *golflengte*.

Drie oorzaken zullen in het algemeen samenwerken aan het teweeg brengen van de duisterheid eener Fraunhofersche lijn: absorptie, moleculaire verstrooiing, en verstrooiing door straalbreking; maar hare aandeelen in dat effect behoeven niet bij alle lijnen in dezelfde verhouding te staan.

Op blz. 1252 is er reeds op gewezen dat roode lichtbundels langere wegen door de zonnegassen hebben afgelegd dan violette, en dus, meer dan deze, gelegenheid hebben gehad om door straalbreking te worden verstrooid.

Indien wij derhalve twee lijnen van gelijke sterkte, waarvan de eene tot het violette, de andere tot het roode deel van het spectrum behoort, met elkander vergelijken, dan zal bij de roode lijn een belangrijker deel van de duisterheid aan straalbreking te danken zijn. En juist dit deel is het, waarop het EVERSHED-effect in zonnevlekken betrekking heeft. Zoo wordt het begrijpelijk dat de verplaatsingen toenemen van het gebied der kleine naar dat der groote golflengten.

De betrekking tusschen de grootte der verplaatsingen en de *lijnsterkte* schijnt op het eerste gezicht vreemd. De verplaatsingen toch nemen af met toenemende lijnsterkte. Men zou geneigd zijn het omgekeerde te verwachten, vooral omdat de algemeene verschuiving

TABEL V.

De *vermeerdering* in grootte van het EVERSHED-effect in het spectrum van excentrisch gelegen zonnevlekken, waargenomen bij de zwakkere en aan den *rooden* kant gelegen leden van lijn-paren.

λ	Element	Intensiteit	Waargenomen verplaatsing Δ'	Normale verplaatsing	Verschil	Opmerkingen
3694.24	(Fe-Ni)	8				
3694.344	Yt	3	0.020	0.015	+ 0.005	
3694.344	Yt	3				
3694.576	La	1	0.027	0.022	+ 0.005	
3704.603	Fe	4				
3704.840	V	1	0.016	0.022	— 0.006	
3706.24	(Mn-Ti-Ca)	7				
3706.363	Fe	3	0.017	0.015	+ 0.002	
3711.364	Fe	4				
3711.552	Fe	3	0.015	0.015	0.000	
3898.2		4				
3898.531	Mn	2	0.014	0.020	— 0.006	
3947.675	Fe	4				
3947.918	Ti	2	0.013	0.021	— 0.008	Geinfluenceerd door λ 3948.25, int. 5.
3948.925	Fe	4				
3949.039	Ca	1	0.018	0.022	— 0.004	Geinfluenceerd door λ 3949.25, int. 3.
3950.102	Fe	15 (?)				
3950.497	6	5	0.013	0.014	— 0.001	
3984.17	(Fe-Mn)	6				
3984.294	Mn	2	0.021	0.020	+ 0.001	
3989.912	Ti	4				
3990.011	Fe	3	0.012	0.015	— 0.003	
4018.25	(Mn)	7				
4018.420	Fe	3	0.022	0.015	+ 0.007	
4078.49	?	4				
4078.631	Ti	3	0.017	0.016	+ 0.001	
4079.4		5				
4079.570	Mn	3	0.018	0.016	+ 0.002	

TABEL V (*vervolg*).

λ	Element	Intensiteit	Waargenomen verplaatsing Δ'	Normale verplaatsing	Verschil	Opmerkingen
4134.54	(V-Fe)	6				
4134.840	Fe	5	0.014	0.014	0.000	
4161.68	(Ti)	5				
4161.961	Sr	1	0.025	0.024	+ 0.001	
4184.32	(Ti-Gd)	5				
4184.472	Ti	2	0.022	0.022	0.000	
4196.35	?	4				
4196.699	La	2	0.024	0.022	+ 0.002	
4236.112	Fe	8				
4236.429	Ni	1	0.024	0.024	0.000	
4240.64	(Zr-Ce-Fe)	4				
4240.872	Cr	1	0.022	0.024	— 0.002	
4338.084	Ti	4				
4338.430	Fe	1	0.025	0.024	+ 0.001	
4637.685	Fe	5				
4638.193	Fe	4	0.027	0.021	+ 0.006	
4667.626	Fe	4				
4667.768	Ti	3	0.027	0.023	+ 0.004	
4679.027	Fe	6				
4679.409	Ni	2	0.037	0.024	+ 0.013	
4703.177	Mg	10				
4703 994	Ni	3	0.035	0.023	+ 0.012	Afstand > 0.6 Å.
4731.65	(Fe)	4				
4731.984	Ni	1	0.030	0.026	+ 0.004	
4736.96	(Fe)	6				
4737.540	Cr	2	0.034	0.024	+ 0.010	
4762.567	Mn	5				
4762.820	Ni	1	0.039	0.026	+ 0.013	
5129.42	(Ti-Ni)	5				

TABEL V (*vervolg*).

λ	Element	Intensiteit	Waargenamen verplaatsing Δ′	Normale verplaatsing	Verschil	Opmerkingen
5129.546	Ni	2	0.026	0.024	+ 0.002	
5129.546	Ni	2				
5129.805	Fe	1	0.033	0.028	+ 0 005	
5131.642	(Fe-C)	3				
5131.942	Ni	1	0.029	0.028	+ 0.001	
5152.087	(Fe-C)	3				
5152.361	Ti	0	0.031	0.031	0.000	
5192.523	(Fe-Nd)	5				
5193.139	Ti	2	0.021	0.026	— 0.005	Afstand >0.6 Å.
5283.802	(Fe)	6				
5284.281	Ti	1	0.026	0.028	— 0.002	
5298.455	Cr	4				
5298.672	Ti	1	0.022	0.028	— 0 006	
5349.652	Ca	4				
5349.928	Fe	1	0.027	0.028	— 0.001	
5857.674	Ca	8				
5857.976	Ni	3	0.030	0.027	+ 0.003	
5953.0	(Ti-Fe)	5				
5953.386	Ti	1	0.038	0.032	+ 0.006	
6400.217	Fe	8				
6400.528	Fe	2	0.026	0.031	— 0.005	
				Gemiddeld verschil:	+ 0.0014	

der Fraunhofersche lijnen naar rood, die wij óók als effect van anomale dispersie hebben uitgelegd, met toenemende lijnsterkte aanvankelijk juist grooter wordt, en eerst voor zeer sterke lijnen weer afneemt.

Maar wij moeten in gedachte houden dat bij het EVERSHED-effect de hoofdoorzaak der gemeten verplaatsingen een geheel andere is dan bij de algemeene rood-verschuiving. Bij de laatste was het de ongelijkheid der absolute waarden van $n-1$ aan de twee kanten van het resonantie-gebied; bij het EVERSHED-effect is het de tegen-

gestelde straalkromming die aan de beide kanten der vlek wordt aangetroffen. Een volmaakt symmetrische lijn zou geen rood-verschuiving, wel EVERSHED-effect vertoonen. De wetten waaraan de twee verschijnselen beantwoorden, kunnen dus zeer wel verschillend zijn.

Het is nu de vraag, in hoeverre de brekingseffecten in een vortexgebied verschillend zijn voor een zwakke en een sterke lijn. De beantwoording moet zich wederom aansluiten aan het betoog, voorkomende in de bovengenoemde mededeeling van 1909[1]). Wij herhalen, dat daar een *schematisch* geval behandeld is, waarbij slechts in aanmerking genomen zijn de stelselmatige gradiënten in een depressie van zeer eenvoudigen vorm.

Thans willen wij onderstellen dat op die hoofdgradiënten vele kleine ongelijkmatigheden in de optische dichtheid gesuperponeerd worden. Lichtstralen waarvoor $\pm (n-1)$ slechts weinig grooter is dan n_0-1 zullen dan toch nog in hoofdzaak ongeveer zóó loopen, als in de figuren is aangegeven, hoewel zij nu min of meer golvend gekromd zullen zijn tengevolge van de kleine onregelmatige dichtheidswisselingen. Zóó zijn de omstandigheden voor het R-licht en het V-licht der lijnen van *kleine* intensiteit. De lichtverdeeling in deze lijnen zal dan ook ongeveer beantwoorden aan het schema, voorgesteld in Fig. 6 (l.c.). Aan de rand-zijde der vlek wordt duisternis alleen maar gevonden aan den rooden kant van het resonantiegebied, terwijl aan de centrum-zijde van de vlek alleen de violette kant der lijn donker is. Eenige zwakke lijnen, zichtbaar op Fig. 1 van de plaat, die de eerste verhandeling van ST. JOHN over „Radial Motion in Sun-Spots" illustreert [2]) toonen inderdaad deze kenmerkende gedaante ontwijfelbaar (namelijk de lijnen 4750,1, 4751,28, 4764,5, 4764,72, 4768,85, 4776,26, 4778,4, 4781,9). Bij dergelijke lijnen is de gemeten „verplaatsing" nagenoeg gelijk aan het verschil in golflengte tusschen de „zwaartepunten" van hun R-veld en hun V-veld (Zie pag. 1254), daar de kern der lijn, die aan de spectra van de beide kanten der vlek gemeen moet zijn, een nauwelijks merkbare breedte heeft.

Gaan wij over tot het geval eener lijn van *grootere* intensiteit. Bij deze komen golven voor die zóó sterk breekbaar zijn, dat zelfs de kleine, parasitische dichtheidsgradienten daaraan zeer merkbare veranderingen van voortplantingsrichting geven. De lichtstralen volgen dan slingerpaden, geheel en al afwijkende van de gladde banen onzer figuren; zij kunnen duisternis brengen waar het schema licht

[1]) Versl. Natuurk. Afd. XVIII, blz. 190.

[2]) Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory No. 69; Astrophysical Journal **37**, 322, 1913.

deed verwachten, en omgekeerd; maar gemiddeld brengen zij toch kleine intensiteit mede, omdat met $n-1$ het energieverlies door verstrooiing toeneemt. Het is duidelijk dat stralen, die door de geringere ongelijkmatigheden der dichtheid reeds sterk verspreid worden, aan den invloed van de zich over groote afstanden uitstrekkende stelselmatige gradienten van het vortex-gebied ontsnappen.

In het spectrum van de vlek zullen dus de zeer sterk gebroken golven in het algemeen *niet* tot de typische asymmetrische lichtverdeeling aanleiding geven. Wanneer in het vlekgebied de kleinere fluctuaties der dichtheid wat geprononceerder mochten zijn dan daarbuiten, dan zullen de sterk-breekbare stralen nog wat meer verzwakt kunnen worden binnen dan buiten de vlek, en zal de reeds breede kern der lijn in het vlekspectrum nog meer versterkt en verbreed schijnen, maar ongeveer gelijkelijk aan beide kanten der vlek.

Golven echter, die iets verder van het midden der lijn gelegen zijn, worden minder gebroken en gedragen zich dus meer overeenkomstig het schema dat voor de zwakke lijnen geldt. De sterke lijn zal dientengevolge aan de randzijde der vlek breeder uitvloeien naar 't rood, aan de centrum-zijde breeder uitvloeien naar 't violet. Dit geeft den indruk alsof de lijn *in haar geheel* een weinig verplaatst ware in den zin van het EVERSHED-effect. Bij het meten van de relatieve verplaatsing schat men de liggingen van de „zwaartepunten" der lijnsterkte aan de twee kanten der vlek. Daarbij heeft natuurlijk de breede kern der lijn, die aan de beide penumbra-spectra gemeen is, een overwegenden invloed, en zoo is het dus begrijpelijk dat men den afstand der zwaartepunten kleiner vindt bij een sterke dan bij een zwakke lijn. Hiermee is de door ST. JOHN gevonden betrekking tusschen de verplaatsingen en de lijnsterkte verklaard.

Het verschil in gravitatie-potentiaal als een mogelijke oorzaak van de algemeene rood-verschuiving. — In 1911 werd door EINSTEIN [1]) uit zijn gravitatie-theorie afgeleid, dat de lijnen van het zonnespectrum een kleine verschuiving naar het rood moesten vertoonen, die voor λ 5000 ongeveer 0,010 Å moest bedragen en dus juist van dezelfde orde van grootte zou zijn als de werkelijk waargenomen verplaatsingen. NORDSTRÖM [2]) kwam langs anderen weg tot hetzelfde resultaat. Onlangs heeft FREUNDLICH [3]) de door EVERSHED opgegeven waarden der verplaatsingen vergeleken met die welke uit de gravitatie-

[1]) EINSTEIN, Ann. d. Phys. **35**, 905, 1911.
[2]) NORDSTRÖM, Ann. d. Phys. **42**, 549, 1913.
[3]) FREUNDLICH, Physik. Zeitschr. **15**, 369, 1914.

theorieën volgen. De laatste zijn evenredig met de golflengte. Indien dus de gravitatiepotentiaal een rol mocht spelen bij de algemeene roodverschuiving, de hoofdrol kan dat zeer zeker niet zijn; want van de voornaamste karaktertrekken die het verschijnsel kenmerken — de sterke fluctuaties in de grootte der verschuivingen, en haar ontwijfelbare samenhang met de lijnsterkte — geeft de gravitatietheorie geen rekenschap.

Wiskunde. — De Heer J. C. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer M. J VAN UVEN: „*De theorie van* BRAVAIS (*over de fouten in de ruimte*) *voor de meerdimensionale ruimte, met toepassingen op de correlatie.* (Vervolg.)

(Mede aangeboden door den Heer W. KAPTEYN.)

Bij de correlatie treden de gemiddelde waarden op der producten $x_j x_k$; noemen we deze η_{jk}, dan geldt

$$\eta_{jk} = \frac{\Sigma x_j x_k}{n} = \sqrt{\frac{E}{\pi^\varrho}} \cdot \int_{x_1=-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{x_\varrho=-\infty}^{+\infty} x_j x_k \, e^{-(b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + \cdots + b_{\varrho\varrho}x_\varrho^2)} dx_1 \ldots dx_\varrho .$$

Integreeren we eerst over alle veranderlijken x behalve x_j en x_k, dan komt dat daarop neer, dat de $\varrho-2$ lineaire betrekkingen $x_l = \sum_1^\sigma a_{li} v_i \; (l \neq j, k)$ zijn vervallen. Het is dus alsof we van meet af uitsluitend rekening hadden te houden met de twee betrekkingen

$$x_j = a_{j1}v_1 + a_{j2}v_2 + \ldots + a_{j\sigma}v_\sigma ,$$
$$x_k = a_{k1}v_1 + a_{k2}v_2 + \ldots + a_{k\sigma}v_\sigma .$$

We vinden zoodoende

$$\eta_{jk} = \frac{\sqrt{E'}}{\pi} \int_{x_j=-\infty}^{+\infty} \int_{x_k=-\infty}^{+\infty} x_j x_k \, e^{-(b_{jj}'x_j^2 + 2b_{jk}'x_jx_k + b_{kk}'x_k^2)} dx_j dx_k ,$$

waarin

$$E' = \frac{1}{\Sigma D'^2} = \begin{vmatrix} b_{jj}', & b_{jk}' \\ b_{jk}', & b_{kk}' \end{vmatrix}$$

en D' een determinant van de matrix

$$M' = \begin{vmatrix} a_{j1}, & a_{j2}, \ldots a_{j\sigma} \\ a_{k1}, & a_{k2}, \ldots a_{k\sigma} \end{vmatrix}$$

voorstelt, terwijl verder

$$D_j' = a_{k1}, \quad a_{k2}, \ldots a_{k\sigma},$$
$$D_k' = a_{j1}, \quad a_{j2}, \ldots a_{j\sigma},$$

zoodat

$$b_{jj}' = \frac{\Sigma a_{ki}^2}{\Sigma D'^2} = E' \Sigma a_{ki}^2,$$
$$b_{jk}' = -E' \Sigma a_{ji} a_{ki},$$
$$b_{kk}' = E' \Sigma a_{ji}^2.$$

Voeren we de integratie uit, dan komt er voor η_{jk}

$$\eta_{jk} = -\frac{b_{jk}'}{2E'} = +\frac{\Sigma a_{ji} a_{ki}}{2}.$$

Evenzoo vinden we

$$\eta_{jj} = \frac{\Sigma x_j^2}{n} = \frac{\sqrt{E'}}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_j^2 \, e^{-(b_{jj}' x_j^2 + 2 b_{jk}' x_j x_k + b_{kk}' x_k^2)} \, dx_j^2 = \frac{\Sigma a_{ji}^2}{2}.$$

Nu verstaat men onder den *correlatiecoëfficient* r_{jk} van x_j en x_k de uitdrukking

$$r_{jk} = \frac{\eta_{jk}}{\sqrt{\eta_{jj} \eta_{kk}}}.$$

Voor dezen correlatiecoëfficient kunnen we dus ook het volgende schrijven:

$$r_{jk} = \frac{\Sigma a_{jl} a_{kl}}{\sqrt{\Sigma a_{jl}^2 . \Sigma a_{kl}^2}}$$

of

$$r_{jk} = \frac{B_{jk}}{\sqrt{B_{jj} . B_{kk}}}.$$

Overgaande tot de coëfficienten a_{ji}, vinden we

$$r_{jk} = \frac{\Sigma \varepsilon_l^2 a_{jl} a_{kl}}{\sqrt{\Sigma \varepsilon_l^2 a_{jl}^2 . \Sigma \varepsilon_l^2 a_{kl}^2}}.$$

We stellen ons nu voor, dat de veranderlijke u_i samenhangt met een oorzaak Q_i, in dien zien, dat de grootheid x_j opgebouwd is uit de som van eenige veranderlijken u_i, zóó, dat in die som de term u_l ontbreekt, als x_j *niet* onderworpen is aan den invloed van de oorzaak Q_l.

In

$$x_j = a_{j1} u_1 + a_{j2} u_2 + \ldots + a_{jl} u_l + \ldots + a_{j\sigma} u_\sigma$$

hebben we derhalve

$a_{jl} = 1$, wanneer Q_l *wel* op x_j werkt.
$a_{jl} = 0$, wanneer Q_l *niet* op x_j werkt.

In $\sum_{l=1}^{\sigma} \varepsilon_l^2 a_{jl}^2$ komen dus alleen die termen $\varepsilon_{r_1}^2, \varepsilon_{r_2}^2, \ldots \varepsilon_{r_{j'}}^2$ voor, die behooren bij de veranderlijken $u_{r_1}, u_{r_2}, \ldots u_{r_{j'}}$, welke het gevolg zijn van de oorzaken $Q_{r_1}, Q_{r_2}, \ldots Q_{r_{j'}}$, die *wel* op x_j werken, terwijl die termen ontbreken, die afkomstig zijn van de oorzaken, die *niet* tot x_j bijdragen.

Tot de som $\sum_{l=1}^{\sigma} \varepsilon_l^2 a_{jl} a_{kl}$ dragen alleen die termen ε_l^2 bij, waarbij zoowel $a_{jl} = 1$ als $a_{kl} = 1$ behoort, dus die termen, die afkomstig zijn van de oorzaken Q_l, die *zoowel op* x_j *als op* x_k hun invloed laten gelden.

Men kan daarom $\eta_{jk} = \sum_{l=1}^{\sigma} \varepsilon_l^2 a_{jl} a_{kl}$ noemen *het kwadraat van de middelbare waarde van die bestanddeelen van* x_j *en* x_k, *welke aan de gemeenschappelijke oorzaken zijn te wijten.*

Noemt men nog met Prof. J. C. KAPTEYN[1]) $\sqrt{\eta_{jj}\,\eta_{kk}}$ de aan x_j en x_k gemeenschappelijke middelbare fout, dan kunnen we in navolging van dezen geleerde de volgende definitie geven van den correlatiecoëfficient der grootheden x_j en x_k:

De correlatiecoëfficient r_{jk} *van* x_j *en* x_k *is dat deel van het kwadraat van de aan* x_j *en* x_k *gemeenschappelijke middelbare fout, dat te danken is aan de gemeenschappelijke oorzaken.*

Hebben alle grootheden u_i dezelfde middelbare fout, m.a.w. heeft men

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \ldots = \varepsilon_\sigma ,$$

dan vindt men voor r_{jk}

$$r_{jk} = \frac{\sum a_{jl} a_{kl}}{\sqrt{\sum a_{jl}^2 . \sum a_{kl}^2}}.$$

Nu is blijkbaar $\sum a_{jl}^2$ gelijk aan het aantal N_j der oorzaken, die op x_j werken, $\sum a_{kl}^2$ gelijk aan het aantal N_k der oorzaken, die tot x_k bijdragen en $\sum a_{jl} a_{kl}$ gelijk aan het aantal N_{jk} der oorzaken, die hun invloed zoowel tot x_j als tot x_k uitstrekken.

Bij gelijke middelbare fout geldt dus

$$r_{jk} = \frac{N_{jk}}{\sqrt{N_j\, N_k}},$$

d.w.z. in het geval $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \ldots = \varepsilon_\sigma$ is de correlatiecoëfficient gelijk aan het quotient van het aantal gemeenschappelijke oorzaken gedeeld door het meetkundig gemiddelde van de aantallen der oorzaken, die resp. op x_j en x_k werken.

[1]) J. C. KAPTEYN. Definition of the correlation-coefficient; Monthly Notices of R. A. S., vol 72 (1912), p. 518.

Zijn x_j en x_k beide aan evenveel ($N_j = N_k = N$) oorzaken onderworpen, waarvan er N_{jk} zoowel tot x_j als tot x_k bijdragen, dan komt er

$$r_{jk} = \frac{N_{jk}}{N},$$

m. a. w.: de correlatiecoëfficient is dat deel van de oorzaken van x_j (resp. x_k) dat ook medewerkt tot x_k (resp. x_j).

De uitdrukkingen voor de correlatiecoëfficienten kunnen zeer eenvoudig meetkundig in beeld worden gebracht.

Verstaan we onder een *spherisch simplex* S_ϱ een op een ϱ-dimensionale hyperspheer gelegen (ϱ-dimensionalen) ϱ-hoek (uitbreiding van den boldriehoek in de ruimte van drie afmetingen), dan kunnen we zeggen, dat een spherisch simplex S_ϱ in het bezit is van ϱ hoekpunten $P_1, P_2, \ldots, P_\varrho$ en $\frac{\varrho(\varrho-1)}{2}$ ribben $p_{jk} = P_j P_k$.

Tegenover het hoekpunt P_i ligt in de $(\varrho-1)$-dimensionale lineaire ruimte π_i de (gebogen) $(\varrho-2)$-dimensionale begrenzing van S_ϱ, die de overige $\varrho-1$ hoekpunten P_j $(j \neq i)$ bevat.

We duiden verder den hoek tusschen de lineaire ruimten π_j en π_k [dus ook tusschen de $(\varrho-2)$-dimensionale begrenzingen $(P_1, P_2, \ldots P_{j-1}, P_{j+1}, \ldots P_\varrho)$ en $(P_1, P_2, \ldots P_{k-1}, P_{k+1}, \ldots P_\varrho)$] aan door Π_{jk}.

Vormen we nu den positief-definieten determinant

$$\Gamma = \begin{vmatrix} 1 & \cos p_{12} & \cos p_{13} & \ldots & \cos p_{1\varrho} \\ \cos p_{12} & 1 & \cos p_{23} & \ldots & \cos p_{2\varrho} \\ \cos p_{13} & \cos p_{23} & 1 & \ldots & \cos p_{3\varrho} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \cos p_{1\varrho} & \cos p_{2\varrho} & \cos p_{3\varrho} & \ldots & 1 \end{vmatrix}$$

en stellen we den minor van $\cos p_{jk}$ voor door C_{jk}, dan leert de theorie van de spherische simplexen, dat men heeft

$$\cos \Pi_{jk} = -\frac{C_{jk}}{\sqrt{C_{jj}\, C_{kk}}}.$$

Door de substitutie

$$b_{jj} = q_j^2 \quad , \quad b_{jk} = q_j\, q_k \cos p_{jk}$$

gaat de kwadratische vorm H, die in de uitdrukking voor de kans W optreedt, over in

$$H = \Sigma\, b_{jj}\, x_j^2 + 2\, \Sigma\, b_{jk}\, x_j\, x_k = \Sigma\, (q_j\, x_j)^2 + 2\, \Sigma \cos p_{jk}\, (q_j\, x_j)\, (q_k\, x_k).$$

Deze vorm is positief-definiet, wanneer

$$\Gamma > 0,$$

hetgeen dus ook zeggen wil, *dat de bogen p_{jk} de zijden moeten zijn van een ϱ-dimensionaal spherisch simplex.*

Verder geldt nog

$$E = \overset{\varrho}{\underset{1}{\Pi}} q_i^2 \ . \ \Gamma$$

en

$$B_{jk} = \frac{\overset{\varrho}{\underset{1}{\Pi}} q_i^2}{q_j \, q_k} \times C_{jk},$$

zoodat

$$r_{jk} = \frac{B_{jk}}{\sqrt{B_{jj} \, B_{kk}}} = \frac{C_{jk}}{\sqrt{C_{jj} \, C_{kk}}} = - \cos \Pi_{jk}.$$

Schrijven we derhalve den vorm H in de gedaante

$$H = \Sigma (q_j \, x_j)^2 + 2 \, \Sigma \cos p_{jk} \, (q_j \, x_j) \, (q_k \, x_k),$$

dan moeten p_{jk} de ribben van een ϱ-dimensionaal spherisch simplex zijn en *dan zijn de correlatiecoëfficienten op het teeken na gelijk aan de cosinussen van de „overstaande hoeken" Π_{jk}.*

Voor het geval, dat we te maken hebben met „fouten in het platte vlak" is er slechts sprake van een cirkel-tweehoek $P_1 P_2$; de boog $P_1 P_2 = p_{12}$ is dan gelijk aan den hoek Π_{12} gevormd door de overstaande ruimten (rechte lijnen, stralen van den cirkel) $\pi_1 = OP_2$ en $\pi_2 = OP_1$, wanneer O het middelpunt van den cirkel is. In het geval van twee veranderlijken x_1 en x_2 met den kwadratischen vorm

$$H = b_{11} \, x_1^2 + 2 \, b_{12} \, x_1 \, x_2 + b_{22} \, x_2^2$$

stelt men dus

$$b_{11} = q_1^2 \quad , \quad b_{22} = q_2^2 \quad , \quad b_{12} = q_1 \, q_2 \cos p_{12},$$

waaruit dan volgt

$$E = q_1^2 \, q_2^2 \sin^2 p_{12}.$$

De correlatiecoëfficient r_{12} heeft nu de waarde

$$r_{12} = - \cos \Pi_{12} = - \cos p_{12} = - \frac{b_{12}}{\sqrt{b_{11} \, b_{22}}}.$$

Geldt het de fouten in de drie-dimensionale ruimte, dan is het spherisch simplex een boldriehoek $P_1 \, P_2 \, P_3$.

De kwadratische vorm H luidt nu, na transformatie,

$$H = q_1^2 x_1^2 + q_2^2 x_2^2 + q_3^2 x_3^2 + 2 q_2 q_3 x_2 x_3 \cos p_{23} + 2 q_3 q_1 x_3 x_1 \cos p_{13} + 2 q_1 q_2 x_1 x_2 \cos p_{12}.$$

De overstaande hoek Π_{23} van de zijde p_{23} is nu eenvoudig de hoek P_1 van den boldriehoek. Noemt men in dit geval de zijden p_1, p_2 en p_3, zoodat

$$p_1 = p_{23} \quad , \quad p_2 = p_{13} \quad , \quad p_3 = p_{12},$$

dan heeft men

$$r_{23} = -\cos P_1 \quad , \quad r_{13} = -\cos P_2 \quad , \quad r_{12} = -\cos P_3$$

en

$$\cos p_{23} = \cos p_1 = \frac{\cos P_1 + \cos P_2 \cos P_3}{\sin P_2 \sin P_3} = -\frac{r_{23} - r_{13}\, r_{12}}{\sqrt{(1-r_{13}^2)(1-r_{12}^2)}} \text{ enz.,}$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= 1 - \cos^2 p_{23} - \cos^2 p_{13} - \cos^2 p_{12} + 2 \cos p_{23} \cos p_{13} \cos p_{12} \\ &= 1 - \cos^2 p_1 - \cos^2 p_2 - \cos^2 p_3 + 2 \cos p_1 \cos p_2 \cos p_3. \end{aligned}$$

Stellen we nog

$$p_1 + p_2 + p_3 = 2s \quad , \quad P_1 + P_2 + P_3 = 2S,$$

dan kunnen we Γ herleiden tot

$$\begin{aligned} \Gamma &= 4 \sin s \,.\, \sin (s-p_1) \,.\, \sin (s-p_2) \,.\, \sin (s - p_3) \\ &= \left[\frac{-4 \cos S \,.\, \cos (S-P_1) \,.\, \cos (S-P_2) \,.\, \cos (S-P_3)}{\sin P_1 \sin P_2 \sin P_3} \right]^2. \end{aligned}$$

Uit

$$\eta_{jk} = \frac{\Sigma\, a_{ji} a_{ki}}{2} = \frac{B_{jk}}{2E}$$

volgt hier

$$\eta_{11} = \frac{B_{11}}{2E} = \frac{\begin{vmatrix} b_{22}, b_{23} \\ b_{23}, b_{33} \end{vmatrix}}{2E} = \frac{q_2^2\, q_3^2 \sin^2 p_1}{2E}.$$

Nu is

$$\sin^2 p_1 = \frac{-4 \cos S \,.\, \cos (S-P_1) \,.\, \cos (S-P_2) \,.\, \cos (S-P_3)}{\sin^2 P_2 \sin^2 P_3},$$

zoodat

$$\eta_{11} = \frac{\sin^2 P_1}{2\,[-4 \cos S \,.\, \cos (S-P_1) \,.\, \cos (S-P_2) \,.\, \cos (S-P_3)} \times \frac{1}{q_1^2}.$$

Stellen we verder

$$-4 \cos S \,.\, \cos (S-P_1) \,.\, \cos (S-P_2) \,.\, \cos (S-P_3) = Q,$$

dan krijgen we

$$\eta_{11} = \frac{\sin^2 P_1}{2Q\, q_1^2},$$

waaruit volgt

$$q_1 = \frac{\sin P_1}{\sqrt{2Q\eta_{11}}}.$$

Vervolgens vinden we door herleiding

$$Q = 1 - \cos^2 P_1 - \cos^2 P_2 - \cos^2 P_3 - 2 \cos P_1 \cos P_2 \cos P_3,$$

derhalve

$$Q = 1 - r_{23}^2 - r_{13}^2 - r_{12}^2 + 2\, r_{23}\, r_{13}\, r_{12}.$$

Ten slotte geldt

$$E = q_1^2\, q_2^2\, q_3^2 \cdot \Gamma = \frac{q_1^2\, q_2^2\, q_3^2\, Q^2}{\sin^2 P_1 \sin^2 P_2 \sin^2 P_3} = \frac{1}{8\eta_{11}\eta_{22}\eta_{33}Q}.$$

Door invoering van de middelbare fouten η_1, η_2 en η_3 van x_1, x_2 en x_3, welke voldoen aan de vergelijkingen

$$\eta_1^2 = \eta_{11} \quad , \quad \eta_2^2 = \eta_{22} \quad , \quad \eta_3^2 = \eta_{33},$$

komt er

$$q_i = \frac{\sin P_i}{\eta_i \sqrt{2Q}} \quad , \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$E = \frac{1}{8\,\eta_1^2\,\eta_2^2\,\eta_3^2\,Q},$$

en

$$W = \frac{e^{-\frac{1}{2Q}\left[\frac{1-r_{23}^2}{\eta_1^2}\xi_1^2 + \ldots - 2\frac{r_{23}-r_{13}\,r_{12}}{\eta_2\eta_3}\xi_2\,\xi_3 - \ldots\right]}}{(2\pi)^{3/2}\,\eta_1\,\eta_2\,\eta_3\sqrt{Q}}\, d\xi_1 . d\xi_2 . d\xi_3 .$$

Scheikunde. — De heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels*". XV.

In onze vorige beschouwingen over verzadigingskurven onder eigen dampdruk en over kookpuntskurven hebben wij het algemeene geval beschouwd dat elk der drie komponenten vluchtig is en dus in den damp optreedt. Wij zullen thans aannemen dat de damp slechts één of twee der componenten bevat. Ofschoon men alle hierbij optredende verschijnselen gemakkelijk uit het algemeene geval kan afleiden, zullen wij enkele punten toch nader beschouwen.

De damp bevat slechts één component.

Wij nemen aan dat van de componenten A, B en C de beide eerste uiterst weinig vluchtig zijn, zoodat men practisch kan zeggen dat de damp slechts alleen uit C bestaat. Dit zal b.v. het geval zijn, als A en B twee zouten zijn en C een oplosmiddel, zooals water, alkohol, benzol, enz. is.

Theoretisch bestaat de damp steeds uit $A + B + C$; de hoeveelheid van A en B is echter in het algemeen uiterst klein in vergelijking met de hoeveelheid C, zoodat de damp practisch geheel uit C bestaat.

Beschouwt men echter complexen in de onmiddellijke nabijheid van de zijde AB, dan worden de verhoudingen anders. Een op deze zijde liggend komplex of vloeistof heeft nl. steeds een dampdruk, al is deze soms ook onmeetbaar klein; er is ook steeds een damp, die dus alleen uit $A + B$ bestaat zonder C. Neemt men

nu een komplex in de onmiddellijke nabijheid van zijde AB, dan is de hoeveelheid C in den damp dus ook nog uiterst klein in vergelijking met de hoeveelheid $A + B$.

Beschouwt men dus evenwichten niet in de nabijheid van zijde AB gelegen, dan mag men dus aannemen dat de damp alleen uit C bestaat; liggen deze evenwichten echter in de onmiddellijke nabijheid van zijde AB, dan moet men ook met de vluchtigheid van A en B rekening houden en den damp als ternair beschouwen.

Beschouwt men alleen het optreden van vloeistof en gas, dan kunnen, zooals wij vroeger gezien hebben, 3 velden optreden nl. het gas-, het vloeistofveld en het veld L-G. Dit laatste veld is door de vloeistofkurve van het vloeistof- en door de dampkurve van het dampveld gescheiden.

Zoo lang nu de vloeistofkurve niet in de onmiddellijke nabijheid van AB ligt, zal, daar met elke vloeistof der vloeistofkurve een bepaalde damp der dampkurve in evenwicht is, deze laatste kurve in de onmiddellijke nabijheid van het hoekpunt C liggen. Het gasveld is dus uiterst klein en reduceert zich, evenals de gaskurve, practisch tot het punt C. Practisch onderscheiden wij dus binnen den driehoek slechts twee velden, die door de vloeistofkurve gescheiden zijn, nl. het vloeistofveld en het veld LG; het eerste strekt zich uit tot zijde AB, het laatste tot aan het hoekpunt C. De conjugatielijnen vloeistof-gas komen dus practisch alle in het punt C samen.

Komt de vloeistofkurve echter in de onmiddellijke nabijheid van zijde AB, zoodat er vloeistoffen zijn die slechts uiterst weinig C bevatten, dan zal in de bijbehoorende dampen de hoeveelheid A en B groot zijn ten opzichte van C. De dampkurve zal dan ook verder van het hoekpunt C en dichter bij zijde AB liggen, zoodat ook het dampveld groot is. Bij voldoende drukverlaging of T-verhooging zal het dampveld zelfs den geheelen komponentendriehoek bedekken. Wij moeten dan dus wel degelijk de drie velden onderscheiden, wier beweging, optreden en verdwijnen reeds vroeger is beschreven.

Treedt het evenwicht $F + L + G$, op dan kan men dit thans op dezelfde wijze afleiden als vroeger voor een ternairen damp is geschied.

a. De vaste stof is eene ternaire verbinding of eene binaire verbinding, die den vluchtigen komponent C bevat.

Om de gedachten te bepalen zullen wij aannemen dat in den ten deele geteekenden driehoek ABC van fig. 1 het punt C water, F' een waterhoudend dubbelzout, F'' en F''' binaire hydraten voorstellen.

In overeenstemming met onze vroegere algemeene afleidingen vinden wij thans het volgende.

De verzadigingskurven onder eigen dampdruk zijn bij temperaturen beneden T_s (T_s = minimumsmeltpunt van de beschouwde vaste stof) circum- of exphasig. De bijbehoorende dampkurven zijn gereduceerd tot het punt C. Smelten deze stoffen onder volumetoename dan liggen de punten H, H' en H'' ten opzichte van F, F' en F'' zooals in fig. 1; smelten zij onder volumeafname,

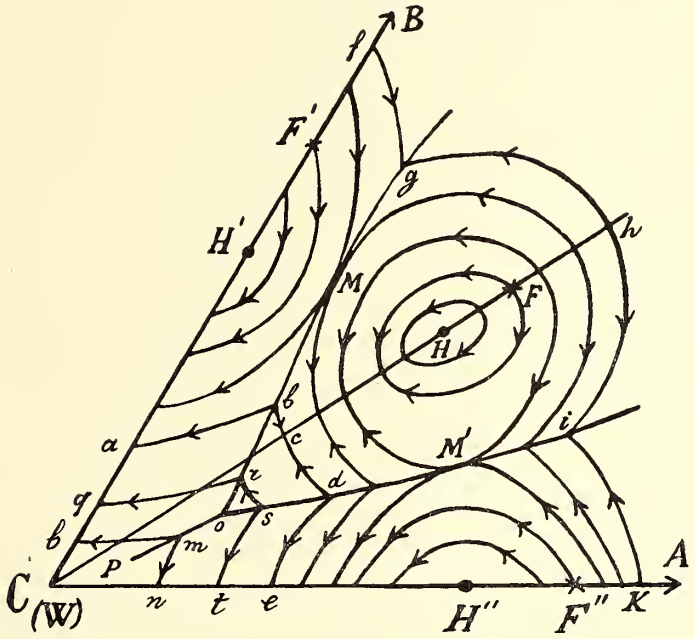


Fig. 1

dan liggen deze punten aan de andere zijde.

In fig. 1 zijn verschillende verzadigingskurven geheel of ten deele geteekend; de druk neemt langs hen in de richting der pijlen toe. Verder blijkt dat langs de verzadigingskurve van F de druk maximum of minimum is in haar snijpunten met de lijn CF; het maximumdrukpunt ligt het dichtst bij C. Op de slechts ten deele geteekende kurve $b\,c\,d\,i\,h\,g$ van fig. 1 is c dus een maximum- en h een minimumdrukpunt.

De druk langs eene verzadigingskurve van het binaire hydraat F' (of F''') is het hoogst in het eene en het laagst in het andere uiteinde, zonder in deze eindpunten echter maximum of minimum te zijn. Op de slechts ten deele geteekende kurve $a\,b\,g\,f$ van fig. 1 is de druk in a het hoogst en in f het laagst.

Dit is ook in overeenstemming met den vroeger afgeleiden regel dat de druk maximum of minimum is, als de phasen F, L en G op eene rechte lijn liggen, maar dat dit niet meer het geval is als deze lijn met eene zijde van den driehoek samenvalt.

Daar de damp hier steeds de samenstelling C heeft, liggen maximum- en minimumdrukpunt der verzadigingskurve van F dus steeds op de lijn CF; de verzadigingskurven van F' en F'' kunnen echter geen maximum- of minimumdrukpunt hebben.

Daar men alle oplossingen der lijn Ch (CB en CA) kan krijgen door aan F (F' en F'') water toe te voegen of te onttrekken, zullen wij de oplossingen van Ch (CB en CA) zuivere oplossingen van F (F' en F'') noemen. Verder noemen wij de oplossingen van CH (CH' en CH'') waterrijke en die van Hh ($H'B$ en $H''A$) waterarme oplossingen. In fig. 1 stellen a, c en e dus waterrijke en f, h en k waterarme zuivere oplossingen voor. Men kan het bovenstaande nu op de volgende wijze uitdrukken:

Van alle bij constante T met een binair of ternair hydraat verzadigde oplossingen heeft de zuivere waterrijke den grootsten en de zuivere waterarme den laagsten dampdruk. De druk neemt dus langs de verzadigingskurve van uit de zuivere waterarme naar de zuivere waterrijke toe. Is de vaste stof een ternair hydraat, dan is de hoogste druk tevens een maximum — en de laagste tevens een minimumdruk.

Men ziet dat dit met de richting der pijlen in fig. 1 in overeenstemming is.

b) De vaste stof is de komponent A of B of eene binaire verbinding van A en B; zij bevat dus niet den vluchtigen komponent C.

In fig. 2 zijn eenige verzadigingskurven onder eigen dampdruk van A ($a\,k, b\,l, c\,m, o\,n$) en van B ($h\,i, g\,l, f\,m, p\,n$) geheel of ten deele geteekend. Bestaat er in een der binaire stelsels, b.v. in CB, een maximumtemperatuurpunt H', dan treden er ook verzadigingskurven op, zooals de gestippelde kurve $q\,r$. Zoolang wij nu oplossingen beschouwen, niet in de nabijheid van AB gelegen, wordt het dampveld door punt C voorgesteld. Beschouwt men echter ook oplossingen in de nabijheid van AB, dan breidt het dampveld zich over den driehoek uit. Leidt men de verzadigingskurven onder eigen dampdruk dus af onder aanname dat de damp door C voorgesteld wordt, dan mag men dit alleen doen voor oplossingen, niet in de nabijheid van AB gelegen. Voor punten der kurven in de nabijheid van AB nemen wij het reeds in mededeeling XIII behandelde geval dat de damp ternair

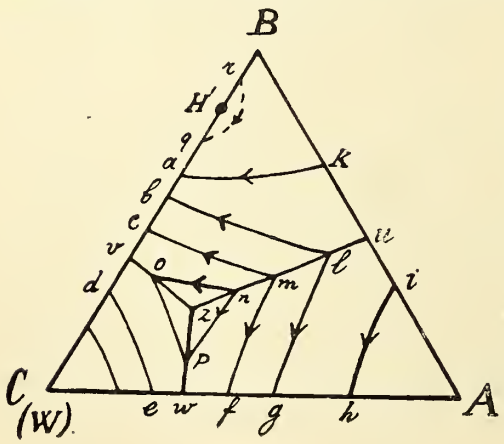


Fig. 2.

is. Hetzelfde geldt, daar H' in de nabijheid van B ligt, ook voor de kurven in de nabijheid van H'.

Uit de afleiding der verzadigingskurven volgt dat de druk, b. v. langs $a\,k$, van a uit voortdurend afneemt; alleen in de nabijheid van k zou misschien een minimumdrukpunt kunnen liggen. Daar de druk in b en dus ook in het mogelijk optredend minimum uiterst klein en practisch nul is, zoo kan men zeggen: langs de verzadigingskurve van een komponent neemt de druk van uit de watervrije (k) naar de zuivere oplossing (a) toe. De druk der watervrije oplossing is practisch nul.

Nemen wij thans eene binaire verbinding van A en B (b. v. een anhydrisch dubbelzout); men denke zich deze in fig. 2 door een punt F op $A\,B$ voorgesteld. Laat men verzadigingskurven in de nabijheid van F buiten beschouwing, dan kan men zeggen dat de verzadigingskurven onder eigen dampdruk twee eindpunten hebben, beide op AB gelegen. Daar de druk in beide eindpunten weer zeer klein is, zoo volgt: langs de verzadigingskurve van een anhydrisch dubbelzout neemt de druk van uit elk der watervrije oplossingen naar de zuivere oplossing toe.

c. De vaste stof bevat alleen den vluchtigen komponent C.

Dit is b. v. het geval als een waterige oplossing van twee zouten in evenwicht is met ijs; de verzadigings- of ijskurve onder eigen dampdruk heeft dan, zooals kurve $e\,d$ in fig. 2, een eindpunt op $C\,A$ en een op $C\,B$. Men vindt verder: langs een ijskurve onder eigen dampdruk is de druk in alle punten dezelfde en gelijk aan den sublimatiedruk van het ijs.

Men kan de vorige uitkomsten ook op de volgende wijze afleiden. Daar de damp alleen uit C bestaat, stellen wij om de evenwichtsvoorwaarden voor het stelsel $F + L + G$ te vinden, in (I) (II) $x_1 = 0$ en $y_1 = 0$. Wij vinden dan:

$$Z - x\frac{\partial Z}{\partial x} - y\frac{\partial Z}{\partial y} = Z_1 \text{ en } Z_1 + \alpha\frac{\partial Z}{\partial x} + \beta\frac{\partial Z}{\partial y} = \zeta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Voor de verzadigingskurve van F onder eigen dampdruk vinden wij:

$$(x\,r + y\,s)\,d\,x + (x\,s + y\,t)\,d\,y = -\,C\,d\,P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$(\alpha\,r + \beta\,s)\,d\,x + (\alpha\,s + \beta\,t)\,d\,y = -\,(A + C)\,d\,P \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

welke betrekkingen ook dadelijk uit 8 (II) en 9 (II) volgen. Opdat de druk in een punt dezer kurve maximum of minimum zij, moet $d\,P = 0$ zijn. Dit kan alleen als

$$\alpha y = \beta x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Dit beteekent dat de vloeistof ligt in het snijpunt der kurve met

de lijn CF, dus dat de vloeistof eene zuivere oplossing van F is. Wij vinden dus: langs eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk van eene ternaire stof is in de zuivere oplossingen de druk maximum of minimum.

Om te onderzoeken voor welke der beide zuivere oplossingen de druk maximum en voor welke hij minimum is, voegen wij bij het eerste lid van (2) nog de termen:

$$\frac{1}{2}\left(r+x\frac{\partial r}{\partial x}+y\frac{\partial s}{\partial x}\right)dx^2+\left(s+x\frac{\partial r}{\partial y}+y\frac{\partial s}{\partial y}\right)dxdy+\frac{1}{2}\left(t+x\frac{\partial s}{\partial y}+y\frac{\partial t}{\partial y}\right)dy^2+..$$

en bij het eerste lid van (3) nog:

$$\frac{1}{2}\left(\alpha\frac{\partial r}{\partial x}+\beta\frac{\partial s}{\partial x}\right)dx^2+\left(\alpha\frac{\partial r}{\partial y}+\beta\frac{\partial s}{\partial y}\right)dxdy+\frac{1}{2}\left(\alpha\frac{\partial s}{\partial y}+\beta\frac{\partial t}{\partial y}\right)dy^2+....$$

Wij trekken nu (2) en (3) van elkaar af, nadat (2) met α en (3) met x vermenigvuldigd is. Substitueert men verder voor A en C hunne waarden, dan vindt men:

$$\frac{1}{2}\alpha(rdx^2+2sdxdy+tdy^2)=[(x-\alpha)V_1+\alpha V-xv]dP. \quad . \quad (5)$$

Stellen wij nu de volumeverandering, als bij de reactie tusschen de phasen F, L en G ééne hoeveelheid damp ontstaat, door ΔV_1 voor, dan gaat (5) over in:

$$\frac{1}{2}\alpha(rdx^2+2sdxdy+tdy^2)=(x-\alpha)\Delta V_1\times dP \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Beschouwen wij nu in fig. 1 de zuivere oplossingen van F, dus de oplossingen der lijn Ch. Voor punten tusschen C en F is $x-\alpha<0$, voor de andere is $x-\alpha>0$. Beschouwt men alleen de oplossingen der lijn Ch dan kan men het stelsel $F+L+G$ als binair beschouwen. Denkt men zich een P,T-diagram van dit stelsel, dan is H het maximumtemperatuurpunt. Hieruit blijkt dat ΔV_1 negatief is tusschen H en F, positief in de andere punten der lijn Ch. Hieruit volgt:

$(x-\alpha)\Delta V_1$ is negatief in punten tusschen C en H, dus voor de waterrijke oplossingen,

$(x-\alpha)\Delta V_1$ is positief in de andere punten dezer lijn, dus voor de waterarme oplossingen van F.

Hetzelfde geldt ook als het punt H aan de andere zijde van F ligt.

Nemen wij nu eene zuivere waterrijke oplossing van F, b.v. oplossing c der fig. 1; daar het eerste lid van (6) positief en $(x-\alpha)\Delta V_1$ negatief is, zoo volgt dP negatief. Dit beteekent dat de druk in c een maximum is.

Neemt men eene zuivere waterarme oplossing van F, b.v. oplossing h der fig. 1, dan is $(x-\alpha)\Delta V_1$ positief; de druk is in h dus een minimum.

In overeenstemming met vroeger vinden wij dus dat de druk langs de verzadigingskurve eener ternaire verbinding voor de zuivere waterarme oplossing een minimum en voor de zuivere waterrijke oplossing een maximum is.

Als de vaste stof eene binaire verbinding is zooals F' in fig. 1 of 3, dan moeten wij $\alpha = 0$ stellen. (Voor de verbinding F'' is natuurlijk $\beta = 0$). (2) en (3) gaan nu over in:

$$(xr + ys)\,dx + (xs + yt)\,dy = -C\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$$\beta s dx + \beta t dy = -(A + C)\,dP\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Men vindt hieruit:

$$\beta x\,(rt - s^2)\,dx = [(xs + yt)\,(A + C) - \beta C)]\,dP \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hieruit blijkt dat dP nooit nul kan zijn of met andere woorden: op de verzadigingskurve van een binair hydraat kan nooit een maximum- of minimumdrukpunt optreden.

In het eindpunt eener verzadigingskurve op BC is $x = 0$; daar $Lim\ r = \frac{RT}{x}$, terwijl t en s eindig blijven, volgt, als men tevens A en C door hunne waarden vervangt:

$$\beta\,.\,RT\,.\,dx = [(y - \beta)\,V_1 + \beta V - yv]\,dP\,. \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Stelt men de volumeverandering, als bij de reactie tusschen de drie phasen (F', L en G) ééne hoeveelheid damp ontstaat, door ΔV_1 voor, dan gaat (10) over in:

$$\beta RT\,.\,dx = (y - \beta)\,\Delta V_1\,.\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Voor oplossingen tusschen C en F' is $y - \beta < 0$, tusschen F' en B is $y - \beta > 0$. Denkt men zich een P,T-diagram van het binaire stelsel $F' + L + G$, dan is H' het maximumtemperatuurpunt; ΔV_1 is dus negatief tusschen H' en F', positief in de andere punten van CB. Hieruit volgt: $(y - \beta)\,\Delta V_1$ is negatief in punten tusschen C en H', dus voor de waterrijke oplossingen; $(y - \beta)\,\Delta V_1$ is positief in punten tusschen H' en B, dus voor de waterarme oplossingen van F'.

Uit (11) volgt nu: dP is negatief voor vloeistoffen op CH', positief voor vloeistoffen op $H'B$. In overeenstemming met vroeger vinden wij dus: langs de verzadigingskurve van een binair hydraat neemt de druk van uit de waterarme zuivere naar de waterrijke zuivere oplossing toe.

Is F een der niet vluchtige komponenten, b.v. B in fig. 2, dan is $\alpha = 0$ en $\beta = 1$. Uit (11) volgt dan:

$$RT\,.\,dx = (y - 1)\,\Delta V_1\,.\,dP. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Wij denken ons nu een P,T-diagram van het binaire stelsel $B + L + G$; dit kan in de nabijheid van het punt B al of niet een maximumtemperatuurpunt H' hebben. Bestaat een dergelijk punt niet, dan is ΔV_1 steeds positief; bestaat wel een dergelijk punt, dan is ΔV_1 pos. tusschen C en H', negatief tusschen H' en B. Daar wij echter punten, in de nabijheid van B gelegen, hier buiten beschouwing laten, zoo is ΔV_1 dus positief. Daar $y - 1$ steeds negatief is, zoo volgt uit (12) dat dP negatief is. In overeenstemming met vroeger vinden wij dus: langs de verzadigingskurve van een komponent neemt de druk van uit de zuivere oplossing naar de watervrije oplossing af.

Is F de vluchtige komponent, zooals b.v. in het evenwicht $ys + L + G$, dan is $\alpha = 0$ en $\beta = 0$. De tweede der evenwichtsvoorwaarden (1) gaat nu over in: $Z_{.} = \xi$. Dit beteekent dat bij een gegeven temperatuur niet eene geheele reeks van drukken behoort, maar slechts één bepaalde druk nl. de sublimatiedruk van het ijs. Wij vinden dus weer: langs eene ijskurve onder eigen dampdruk is de druk in alle punten dezelfde en gelijk aan den sublimatiedruk van het ijs.

Wij zullen thans de kookpuntskurven beschouwen; voor hen geldt in groote trekken hetzelfde als voor de hierboven beschouwde verzadigingskurven onder eigen dampdruk.

Wij nemen nu aan dat de kurven in fig. 1 kookpuntslijnen voorstellen; het punt H stelt dan niet meer een maximumtemperatuurmaar een maximumdrukpunt voor; het ligt dus steeds tusschen C en F. Dit maximumdrukpunt H ligt steeds dichter bij C dan het maximumtemperatuurpunt H; hetzelfde geldt voor de punten H' en H'' in de fig. 2 en 3. Wil men door pijlen de richting aangeven, waarin de temperatuur toeneemt, dan moet men in de fig. 1—3 aan de pijlen de tegengestelde richting geven.

Wij hebben vroeger gezien dat op zijde CB van fig. 2 al of niet een maximumtemperatuurpunt H' optreedt; er bestaat op deze zijde echter steeds een maximumdrukpunt. Hetzelfde geldt voor de zijde CA. Men vindt nu het volgende.

a) van alle bij constante P met een binair of ternair hydraat verzadigde oplossingen heeft de zuivere waterrijke het laagste en de zuivere waterarme het hoogste kookpunt. Het kookpunt neemt dus langs de kookpuntskurve van uit de zuivere waterrijke naar de zuivere waterarme toe. Is de vaste stof een ternair hydraat, dan is het hoogste kookpunt tevens een maximum- en het laagste tevens een minimumkookpunt.

b) langs de kookpuntskurve van een komponent of anhydrisch dubbelzout neemt het kookpunt van uit de zuivere oplossing toe. Is de vaste stof een anhydrisch dubbelzout dan is het kookpunt der zuivere oplossing tevens een minimum.

c) langs de bij constanten druk met ijs verzadigde oplossingskurve is het kookpunt in alle punten hetzelfde en gelijk aan het sublimatiepunt van het ijs.

De ijskurve onder eigen dampdruk der temperatuur T en de kookpuntskurve van het ijs onder den druk P vallen dus samen, als P de sublimatiedruk van het ijs bij de temperatuur T is.

Uit het voorgaande blijkt o.a. het volgende. Wij nemen eene zuivere oplossing van een vaste stof (komponent, binaire of ternaire verbinding). Door deze oplossing gaat eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk en eene kookpuntskurve. Men heeft nu in het algemeen: als van uit de zuivere oplossing de dampdruk bij constante T daalt (of rijst) dan zal het kookpunt bij constante P rijzen (of dalen).

Dit is echter niet meer het geval voor oplossingen tusschen het maximumdruk- en maximumtemperatuurpunt. Het maximumdrukpunt ligt nl. dichter bij het punt C dan het -temperatuurpunt. Neemt men nu eene oplossing tusschen deze punten, dan is zij ten opzichte van de verzadigingskurve onder eigen dampdruk eene waterrijke, ten opzichte van de kookpuntskurve echter eene waterarme. Van deze oplossing uit zal dus zoowel de druk langs de verzadigingskurve als de temperatuur langs de kookpuntskurve afnemen.

Men kan het vorige ook op de volgende wijze uitdrukken: van uit een zuivere oplossing veranderen de dampdruk (bij constante T) en het kookpunt (bij constante P) in het algemeen in tegengestelde richting. Ligt de zuivere oplossing echter tusschen het maximumdruk- en maximumtemperatuurpunt, dan daalt van deze oplossing uit zoowel de dampdruk als het kookpunt.

Wij hebben reeds vroeger de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van twee vaste stoffen (nl. het evenwicht $F + F' + L + G$) beschouwd; wij zullen thans enkele punten nog nader bespreken. Men bedenke hierbij dat alle afleidingen ook thans alleen gelden voor punten, die niet in de nabijheid van AB liggen. Voor punten in de nabijheid dezer lijn gelden de reeds vroeger besproken afleidingen.

Nemen wij de met $A + B$ verzadigde oplossing m der fig. 2, dus het evenwicht $A + B + L_m + G$. Daar de druk van m uit

naar c en naar f toeneemt, zoo kan men zeggen: de met twee komponenten verzadigde oplossing heeft een kleineren dampdruk dan de zuivere oplossing van elk der komponenten afzonderlijk.

Beschouwt men de met $ys + A$ verzadigde oplossing p van fig. 2 en denkt men zich kurve np tot op CA verlengd, dan blijkt: de met $ys + A$ verzadigde oplossing heeft een grooteren dampdruk dan de met $A + B$ verzadigde, en een kleineren dan de metastabiele zuivere oplossing van A.

De kurven zu, zv en zw hebben wij reeds in de vorige mededeeling besproken; zu stelt de oplossingen van het evenwicht $A + B + L + G$, zw die van het evenwicht $ys + A + L + G$ en zv die van het evenwicht $ys + B + L + G$ voor, w en v zijn binaire z is het ternaire kryohydratische punt onder eigen dampdruk.

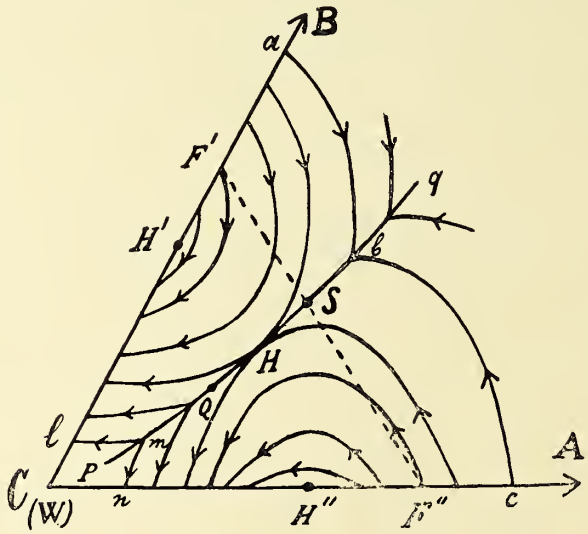


Fig. 3.

Beschouwen wij thans de met de hydraten $F + F'$ verzadigde oplossing m der fig. 3; uit de figuur blijkt dat de oplossing m een kleineren dampdruk heeft dan l of n. Neemt men echter de met deze hydraten verzadigde oplossing b, dan heeft deze een grooteren dampdruk dan de oplossingen a en c.

Kurve pq stelt de oplossingen van het evenwicht $F+F'+L+G$ voor; punt H is het maximumtemperatuurpunt dezer kurve. In overeenstemming met onze vorige definities noemen wij de vloeistoffen van tak pH waterrijke en die van tak Hq waterarme. Wij kunnen het vorige dan zoo uitdrukken:

de met twee komponenten of hun hydraten verzadigde oplossing heeft in het waterrijke gebied steeds kleineren, in het waterarme

gebied steeds grooteren dampdruk dan de zuivere oplossing van elk der stoffen afzonderlijk.

Nemen wij thans eene vloeistof, verzadigd met een dubbelzout en een zijner grensstoffen. [In fig. 1 wordt de met F verzadigde reeks der oplossingen van kurve bcd in b begrensd door het optreden van F' en in d door het optreden van F''. Wij zullen F' en F'' daarom de grensstoffen van het dubbelzout F noemen.] Kurve po stelt de oplossingen van het evenwicht $F + F' + L + G$, kurve og die van het evenwicht $F' + F + L + G$ en kurve oi die van het evenwicht $F'' + F + L + G$ voor. M en M' zijn maximumtemperatuurpunten dezer kurven. In overeenstemming met vroegere definities noemen wij oplossingen van oM en oM' waterrijke en die van Mg en $M'i$ waterarme.

Uit de richting der pijlen in fig. 1 blijkt het volgende:

a. In het gebied der waterrijke vloeistoffen. Is een dubbelzout zonder ontleding in water oplosbaar, dan heeft de met dit dubbelzout en een zijner grensstoffen verzadigde oplossing kleineren dampdruk dan de zuivere oplossing van het dubbelzout en ook dan die der grensstof.

Wordt een dubbelzout door water ontleed, dan heeft de met dit dubbelzout en een zijner grensstoffen verzadigde oplossing kleineren dampdruk dan de zuivere oplossing der grensstof. De oplossing verzadigd met dubbelzout en met de grensstof, die zich niet afscheidt, heeft kleineren dampdruk dan de oplossing, verzadigd met dubbelzout en met de grensstof, die zich wel afscheidt.

b. In het gebied der waterarme vloeistoffen vindt het tegenovergestelde plaats.

Als bijzonder geval kan eene vloeistof met twee stoffen van zulke samenstelling verzadigd zijn, dat eene dezer uit de andere door opname van water kan ontstaan. Zij worden dan voorgesteld door twee punten F en F', die met C op eene rechte lijn liggen. In fig. 4. valt deze lijn CFF' niet met eene zijde van den driehoek samen. In deze figuur is $aecf$ eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F, kurve $bedf$ eene van F'; de pijlen geven de richting aan, waarin de druk toeneemt. Beide kurven kunnen circum- of exphasig

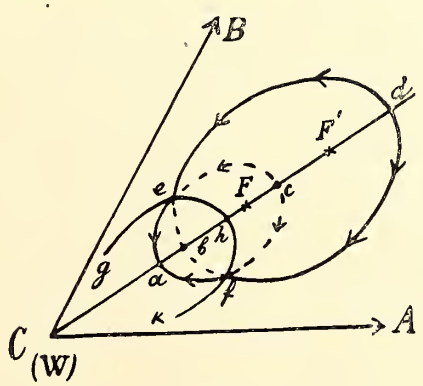


Fig. 4.

zijn en elkaar al of niet snijden. In fig. 4 snijden zij elkaar in e en f, zoodat de evenwichten $F+F'+L+G$ en $F+F'+L_f+G$ optreden. Men kan nu aantoonen dat de dampdruk dezer beide evenwichten dezelfde is, dus $P_e = P_f$. Nemen wij nl. uit beide de vloeistof weg, dan houden wij $F+F'+G$ over. Daar tusschen deze drie phasen de reactie $F \rightleftarrows F'+G$ mogelijk is, zoo kan men $F+F'+G$ als een binair stelsel beschouwen. Men heeft dan twee komponenten in drie phasen, zoodat het evenwicht monovariant is. Bij elke temperatuur heeft $F+F'+G$ dus slechts één bepaalden dampdruk, waaruit dadelijk $P_e = P_f$ volgt.

Kurve *gehfk* in fig. 4 geeft de oplossing van het evenwicht $F+F'+L+G$ aan; teekent men in een P, T-diagram de kurve $F+F'+G$ (dus de omzettingskurve $F \rightleftarrows F'+G$) en kurve $F+F'+L+G$, dan vallen beide samen.

In fig. 5 valt de lijn CFF' met de zijde BC van den driehoek samen; wij nemen nl. aan dat de komponent B en zijn hydraat F als vaste stoffen optreden; verder is ook aangenomen dat de komponent A als vaste stof optreedt. De kurven *bc*, *fg* en *ik* zijn verzadigingskurven onder eigen dampdruk van A, *ih* en *ef* van B, *ab* en *de* van het hydraat F; de pijlen geven weer de richting aan, waarin de druk toeneemt.

Uit de figuur blijkt dat *vz* de oplossingen van het evenwicht $A+F+L+G$, *zw* die van $A+B+L+G$ en *zu* die van $B+F+L+G$ voorstelt. In *z* treedt dus het invariante evenwicht $A+B+F+L+G$ op. Kurve *zu* eindigt op zijde BC in het quadrupelpunt *u* met de phasen $B+F+L+G$ van het binaire stelsel CB. Neemt men uit het bij de temperatuur T_e en den druk P_e optredende evenwicht $B+F+L+G$ de vloeistof L_e weg, dan houdt men het monovariante binaire evenwicht $B+F+G$ over. Teekent men in een P,T-diagram de kurve $B+F+G$ (dus de omzettingskurve $F \rightleftarrows B+G$) en kurve $B+F+L+G$, dan vallen beide samen. Men kan dus zeggen:

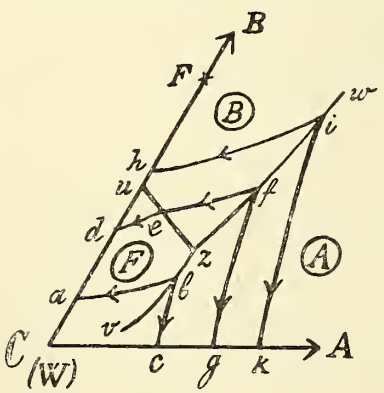


Fig 5

De dampdrnk eener oplossing, verzadigd met een komponent en zijn hydraat, is gelijk aan den omzettingsdruk van het hydraat. (De druk der reactie $F \rightleftarrows B+G$).

Uit de richting van den pijl op *de* volgt dat de druk in *e* kleiner is dan in *d*. Men kan dus zeggen:

de met een komponent en een zijner hydraten verzadigde oplossing heeft lageren dampdruk dan de zuivere oplossing van het hydraat. Dezelfde beschouwingen gelden ook als twee hydraten van een zelfden komponent optreden.

Wij kunnen de vorige uitkomsten op de volgende wijze samenvatten. Door elke met twee vaste stoffen verzadigde oplossing gaan twee verzadigingskurven; bepaalt men zich tot de stabiele gedeelten dezer kurven, dan kan men zeggen dat van zulke oplossing twee verzadigingskurven uitgaan. Wij kunnen dan zeggen:

1. De beide vaste stoffen liggen ten opzichte der lijn LG in oppositie.

a. De met deze stoffen verzadigde oplossing is eene waterrijke. De druk neemt van uit deze oplossing langs de beide verzadigingskurven toe.

b. De met deze stoffen verzadigde oplossing is eene waterarme. De druk neemt van uit deze oplossing langs de beide verzadigingskurven af.

2. De beide vaste stoffen liggen ten opzichte der lijn LG in conjunctie.

a. De met deze stoffen verzadigde oplossing is eene waterrijke. De druk neemt van uit deze oplossing af langs de verzadigingskurve van die vaste stof, die het dichtst bij de lijn LG ligt; de druk neemt langs de andere verzadigingskurve toe.

b. De met deze stoffen verzadigde oplossing is eene waterarme. Hetzelfde als sub 2^a.; men moet de drukveranderingen echter in tegenovergestelde richting nemen.

3. De beide vaste stoffen liggen met den damp op eene rechte lijn. Van uit de met deze stoffen verzadigde oplossing neemt de druk toe langs de verzadigingskurve van de stof met het grootste, af langs de verzadigingskurve van de stof met het kleinste watergehalte.

Voorbeelden van 1^a. vindt men in de evenwichten: $F+F'+L_b+G$ (fig. 1), $F+F''+L_d+G$ (fig. 1), $A+B+L_m+G$ (fig. 1 en 2), $F'+F''+L_m+G$ (fig. 3), $A+B+L_b+G$ (fig. 5) en $F+A+L_f+G$ (fig. 5).

Voorbeelden van 1^b vindt men in de evenwichten: $F+F'+L_g+G$ (fig. 1), $F+F''+L_i+G$ (fig. 2) en $F'+F''+L_b+G$ (fig. 3). Een voorbeeld van 2^a vindt men in het evenwicht $F+F'+L_r+G$ (fig. 1).

Voorbeelden van 3 vindt men in de evenwichten: $F+F'+L_e+G$ (fig. 4), $F+F'+L_f+G$ (fig. 4) en $B+F+L_e+G$ (fig. 5).

Men kan de bovenstaande regels ook op de volgende wijze afleiden.

Wij zullen nl., terwijl de temperatuur constant blijft, het volume van het stelsel $F+F'+L+G$ veranderen, zoodat tusschen de phasen eene reactie plaats grijpt en er ten slotte een driephasenevenwicht overblijft. Daar deze reactie door de ligging der vier punten ten opzichte van elkaar bepaald is, zoo kunnen wij dadelijk de bovengenoemde gevallen 1, 2 en 3 onderscheiden. Noemt men de volumeverandering, als bij de reactie één hoeveelheid damp ontstaat, ΔV_1, dan is ΔV_1 steeds positief, behalve als de vloeistof voorgesteld wordt door een punt der vierphasenkurve tusschen het maximumtemperatuurpunt en het snijpunt dezer kurve met de lijn FF'. Past men nu den regel toe: „de evenwichten, die bij volumevergrooting (-verkleining) ontstaan, zijn bij lagere (hoogere) drukken bestendig", dan kan men bovenstaande regels gemakkelijk terug vinden.

Nemen wij als voorbeeld fig. 3, waarin het sub 1 genoemde geval optreedt. Het evenwicht $F' + F'' + L + G$ wordt voorgesteld door kurve pq, die de lijn $F'F''$ in S snijdt; H is het maximumtemperatuurpunt dezer kurve. $\Delta V'$ is dus positief op pH en Sq, negatief op HS; de oplossingen van pH zijn waterrijke, die van Hq waterarme. Nemen wij nu eene waterrijke vloeistof; de reactie is dan:

$$L \rightleftarrows F' + F'' + G. \quad \Delta V_1 > 0.$$

$$\begin{array}{l|l} F' + L + G & \\ F'' + L + G & F + F' + G. \\ F' + F'' + L & \end{array}$$

Daar de reactie van links naar rechts onder volume-toename verloopt ($\Delta V_1 > 0$), zoo treedt het evenwicht rechts van de verticale lijn bij drukverlaging en treden de evenwichten links van de verticale lijn bij drukverhooging op. Van elk punt van tak pQ gaan dus de evenwichten $F' + L + G$ en $F'' + L + G$ naar hoogere drukken; wij vinden dus den regel 1^a.

Neemt men eene waterarme vloeistof dan ligt deze op HS of op Sq. Ligt zij op HS dan geldt ook bovenstaande reactie, maar is $\Delta V_1 < 0$. Van elk punt van tak HS gaan dus de evenwichten $F' + L + G$ en $F'' + L + G$ naar lagere drukken; dit is met regel 1^b in overeenstemming.

Neemt men eene oplossing van tak Sq dan is de reactie:

$$F' + F'' \rightleftarrows L + G. \quad \Delta V_1 > 0.$$

$$\begin{array}{l|l} F' + F'' + L & F' + L + G \\ F' + F'' + G & F'' + L + G \end{array}$$

Daar de reactie van links naar rechts onder volumetoename verloopt, zoo treden de evenwichten rechts van de verticale lijn bij drukverlaging op.

In overeenstemming met regel 1^b vindt men dus dat de evenwichten $F' + L + G$ en $F'' + L + G$ van elk punt van den tak Sq uit naar lagere drukken gaan.

Wij hebben thans de regels 1^a en 1^b afgeleid onder aanname dat punt H op tak pS ligt; op overeenkomstige wijze kan men handelen als punt H op den tak qS ligt. Ook de regels 2 en 3 zijn op overeenkomstige wijze af te leiden.

Beschouwt men in plaats van de verzadigingskurven de kookpuntskurven, dan geldt voor deze in groote trekken hetzelfde. Men moet dan op de vierphasenkurve het maximumtemperatuurpunt door het maximumdrukpunt vervangen. In fig 3 is behalve het maximumtemperatuurpunt H ook het maximumdrukpunt Q geteekend. Verder denke men zich in de diagrammen de verzadigingskurven door de kookpuntskurven vervangen. Men vindt dan de regels 1, 2 en 3 terug, echter met dat verschil, dat drukverhooging door kookpuntsverlaging en drukverlaging door kookpuntsverhooging moet vervangen worden.

Van elk punt der vierphasenkurve gaan twee verzadigings- en twee kookpuntskurven uit. Is deze oplossing ten opzichte der verzadigingskurven als waterrijk of als waterarm te beschouwen, dan is zij dat ook ten opzichte der kookpuntskurven. Alleen de oplossingen tusschen het maximumdruk- en -temperatuurpunt maken eene uitzondering; deze zijn waterrijk als men de verzadigingskurven, waterarm als men de kookpuntskurven beschouwt. Men vindt nu: van uit eene met twee vaste stoffen verzadigde oplossing verandert de dampdruk (langs een der verzadigingskurven) en het kookpunt (langs de overeenkomstige kookpuntskurve) in het algemeen in tegengestelde richting. Ligt deze oplossing echter tusschen het maximumdruk- en het maximumtemperatuurpunt dan veranderen dampdruk en kookpunt in dezelfde richting.

(*Wordt vervolgd*).

Wiskunde. — De Heer W. Kapteyn biedt eene mededeeling aan: „*Over de functies van* Hermite." (2e gedeelte).

9. Stellen we nu

$$\varphi_n(x) = C_n e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)$$

en bepalen we de constante zoodanig dat

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n{}^2(x)\,dx = 1.$$

Volgens (7) is dan

$$C_n = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}\sqrt{n!}\sqrt[4]{\pi}}$$

zoodat

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}\sqrt{n!}\sqrt[4]{\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)$$

Trachten we nu de integraalvergelijking

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n(\alpha)\, K(x,\alpha)\,d\alpha$$

waarin λ_n een constante, en $K(x,\alpha)$ eene onbekende functie van x en α voorstelt, op te lossen.

In de ontwikkeling II vonden we

$$A_n = \frac{1}{2^n \,.\, n!}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha-\beta)^2} H_n(\alpha)\,d\alpha = \frac{\beta^n}{n!}.$$

Vervangen we hierin β door u, dan blijkt dat

$$(2u)^n = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha-u)^2} H_n(\alpha)\,d\alpha.$$

Substitueeren we deze waarde voor u^n in (9) dan komt

$$H_n(x) = \frac{1}{2^n\pi}\, e^{x^2}\int_0^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4}} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\alpha-u)^2} H_n(\alpha)\,d\alpha$$

$$= \frac{1}{2^n\pi}\, e^{x^2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\,d\alpha \int_0^{\infty} e^{2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du.$$

Verandert men hierin α in $-\alpha$, dan is

$$H_n(x) = \frac{(-1)^n}{2^n\pi}\, e^{x^2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\,d\alpha \int_0^{\infty} e^{-2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{u}\right) du \quad (c)$$

terwijl, wanneer men u in $-u$ verandert, komt

$$H_n(x) = \frac{1}{2^n \pi} e^{x^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\, d\alpha \int_{-\infty}^{0} e^{-2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu + \frac{n\pi}{2}\right) du.$$

Nu is

$$\cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) = \cos\left(xu + \frac{n\pi}{2} - n\pi\right) = (-1)^n \cos\left(xu + \frac{n\pi}{2}\right)$$

dus wordt de laatste vergelijking

$$H_n(x) = \frac{(-1)^n}{2^n \pi} e^{x^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\, d\alpha \int_{-\infty}^{0} e^{-2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du \,. \quad (d)$$

Men vindt dus, optellende (c) en (d)

$$H_n(x) = \frac{(-1)^n}{2^{n+1}\pi} e^{x^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} H_n(\alpha)\, d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du.$$

Stellen we nu in de laatste integraal

$$u = v - \frac{4}{5}\alpha$$

dan vindt men :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du = e^{\frac{4}{5}\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{5}{4}v^2} \cos\left(xv - \frac{4}{5}\alpha x - \frac{n\pi}{2}\right) dv =$$

$$= e^{\frac{4}{5}\alpha^2} \cos\left(\frac{4}{5}\alpha x + \frac{n\pi}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{5}{4}v^2} \cos xv\, dv$$

Volgens form. (a) Art. 6 kunnen we hiervoor schrijven

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha u - \frac{5}{4}u^2} \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du = \frac{2\sqrt{\pi}}{\sqrt{5}} e^{\frac{4}{5}\alpha^2 - \frac{1}{5}x^2} \cos\left(\frac{4}{5}\alpha x + \frac{n\pi}{2}\right)$$

zoodat

$$H_n(x) = \frac{1}{2^n \sqrt{5\pi}} e^{\frac{4}{5}x^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2}{5}} H_n(\alpha) \cos\left(\frac{4}{5}\alpha x - \frac{n\pi}{2}\right) d\alpha \,.$$

Vermenigvuldigt men deze vergelijking met $C_n e^{-\frac{x^2}{2}}$, dan vindt men

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{2^n \sqrt{5\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n(\alpha)\, e^{-\frac{3(\alpha^2+x^2)}{10}} \cos\left(\frac{4}{5}\alpha x - \frac{n\pi}{2}\right) d\alpha$$

zoodat

$$\lambda_n = \frac{1}{2^n} \qquad K(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{5\pi}}\, e^{\frac{3(\alpha^2+x^2)}{10}} \cos\left(\frac{4}{5}\,\alpha x - \frac{n\pi}{2}\right).$$

Om nu $K(x, \alpha)$ onafhankelijk te doen zijn van n, onderscheiden we twee gevallen.

In n even $= 2m$, dan is

$$\varphi_{2m}(x) = \frac{(-1)^m}{2^{2m}\sqrt{5\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{2m}(\alpha)\, e^{\frac{3(\alpha^2+x^2)}{10}} \cos\frac{4}{5}\,\alpha x\, d\alpha$$

waarin dan

$$\lambda_{2m} = \frac{(-1)^m}{2^{2m}} \qquad K_1(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{5\pi}}\, e^{\frac{3(\alpha^2+x^2)}{10}} \cos\frac{4}{5}\,\alpha x.$$

Is n oneven $= 2m + 1$, dan is

$$\varphi_{2m+1}(x) = \frac{(-1)^m}{2^{2m+1}\sqrt{5\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{2m+1}(\alpha)\, e^{\frac{3(\alpha^2+x^2)}{10}} \sin\frac{4}{5}\,\alpha x\, d\alpha$$

waarin

$$\lambda_{2m+1} = \frac{(-1)^m}{2^{2m+1}} \qquad K_2(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{5\pi}}\, e^{\frac{3(\alpha^2-x^2)}{10}} \sin\frac{4}{5}\,\alpha x.$$

Volgens de theorie der Integraalvergelijkingen moet nu

$$K_1(x, \alpha) = \sum_0^\infty \frac{\varphi_{2m}(x)\, \varphi_{2m}(\alpha)}{\lambda_{2m}}$$

en

$$K_2(x, \alpha) = \sum_0^\infty \frac{\varphi_{2m+1}(x)\, \varphi_{2m+1}(\alpha)}{\lambda_{2m+1}}$$

of

$$K_1(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{x^2+\alpha^2}{2}} \sum_0^\infty (-1)^m \frac{H_{2m}(x)\, H_{2m}(\alpha)}{(2m)!}$$

$$K_2(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{x^2+\alpha^2}{2}} \sum_0^\infty (-1)^m \frac{H_{2m+1}(x)\, H_{2m+1}(\alpha)}{(2m+1)!}$$

en dit is juist, zooals blijkt uit de formules (19) en (20).

10. Stellen we ons nu voor

$$\sigma = \frac{H_{n+1}(x) + k\, L_{n+1}(x)}{H_n(x) + k\, L_n(x)}$$

waarin k eene willekeurige constante voorstelt in een kettingbreuk te ontwikkelen.

De functie σ moet dus noodzakelijk aan eene differentiaalvergelijking van RICCATI voldoen. Om deze te vinden stellen we

$$y_1 = H_{n+1}(x) \qquad y_2 = L_{n+1}(x)$$
$$z_1 = H_n(x) \qquad z_2 = L_n(x)$$

Wanneer men dan σ differentieert en k elimineert, komt

$$(y_2 z_1 - y_1 z_2)\frac{d\sigma}{dx} + \left(z_1\frac{dz_2}{dx} - z_2\frac{dz_1}{dx}\right)\sigma^2 +$$

$$+\left(z_2\frac{dy_1}{dx} - y_1\frac{dz_2}{dx} + y_2\frac{dz_1}{dx} - z_1\frac{dy_2}{dx}\right)\sigma + \left(y_1\frac{dy_2}{dx} - y_2\frac{dy_1}{dx}\right) = 0$$

waarin

$y_2 z_1 - y_1 z_2 = -2^{n+1}\, n!\, e^{x^2}$ volgens (17)

$$z_1\frac{dz_2}{dx} - z_2\frac{dz_1}{dx} = 2n\,(H_n L_{n+1} - H_{n-1}L_n) = 2^{n+1}\, n!\, e^{x^2}$$

$$z_2\frac{dy_1}{dx} - y_1\frac{dz_2}{dx} + y_2\frac{dz_1}{dx} - z_1\frac{dy_2}{dx} = 2n\,(H_{n-1}L_{n+1} - H_{n+1}L_{n-1}) = -2^{n+2}\, n!\, x e^{x^2}$$

$$y_1\frac{dy_2}{dx} - y_2\frac{dy_1}{dx} = 2\,(n+1)\,(H_{n+1}L_n - H_n L_{n+1}) = 2^{n+2}\,(n+1)!\, e^{x^2}$$

zoodat

$$\frac{d\sigma}{dx} = \sigma^2 - 2x\sigma + 2\,(n+1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Stel nu

$$\sigma = 2x - \frac{2n}{\sigma_1}$$

dan vindt men dat σ_1 voldoet aan eene dergelijke vergelijking

$$\frac{d\sigma_1}{dx} = \sigma_1^{\,2} - 2x\sigma_1 + 2n.$$

Stelt men hierin weer

$$\sigma_1 = 2x - \frac{2\,(n-1)}{\sigma_2}$$

dan voldoet σ_2 aan

$$\frac{d\sigma_2}{dx} = \sigma_2^{\,2} - 2x\sigma_2 + 2\,(n-1).$$

Op deze wijze voortgaande vindt men

$$\frac{d\sigma_n}{dx} = \sigma_n^{\,2} - 2x\sigma_n + 2.$$

Ten einde deze laatste vergelijking op te lossen stellen we

$$\sigma_n = 2x + \frac{1}{\lambda}$$

dan voldoet λ aan de vergelijking

$$\frac{d\lambda}{dx} + 2x\lambda = -1$$

zoodat

$$\lambda = e^{-x^2}\left(C - \int_0^x e^{x^2} dx\right)$$

De gezochte kettingbreuk is dus

$$\sigma = 2x - \frac{2n}{2x} - \frac{2(n-1)}{2x} - \frac{2(n-2)}{2x} - \ddots - \frac{2}{2x} + \frac{e^{x^2}}{C - \int_0^x e^{x^2} dx}. \tag{24}$$

Schrijven we

$$\int_0^x e^{x^2} dx = I$$

dan vinden we voor

$$n = 1 \qquad \sigma^{(1)} = 2x - \frac{2}{2x + \frac{e^{x^2}}{C-I}} = \frac{H_2(C-I) + 2xe^{x^2}}{H_1(C-I) + e^{x^2}}$$

$$n = 2 \qquad \sigma^{(2)} = \ldots\ldots = \frac{H_3(C-I) + (4x^2-4)e^{x^2}}{H_2(C-I) + 2xe^{x^2}}$$

$$n = 3 \qquad \sigma^{(3)} = \ldots\ldots = \frac{H_4(C-I) + (8x^3-20x)e^{x^2}}{H_3(C-I) + (4x^2-4)e^{x^2}}$$

$$n = n \qquad \sigma^{(n)} = \ldots\ldots = \frac{H_{n+1}(C-I) + T_n e^{x^2}}{H_n(C-I) + T_{n-1}e^{x^2}}.$$

Merken we nu op dat

$$\sigma^{(n)} = 2x - \frac{2n}{\sigma^{(n-1)}}.$$

Substitueert men hierin de zooeven bepaalde vormen en vereenvoudigt met behulp van (5) dan vindt men tusschen de opvolgende polynomia T deze betrekking

$$T_n = 2xT_{n-1} - 2nT_{n-2}.$$

Hieruit leidt men gemakkelijk af de waarden van T voor $x = 0$. Uit

$$T_n(0) = -2n\,T_{n-2}(0)$$

toch blijkt dat

$$\left.\begin{aligned} T_n(0) &= (-1)^{\frac{n}{2}} 2^n \left(\frac{n}{2}\right)! \quad (n \text{ even}) \\ T_n(0) &= 0 \qquad\qquad\qquad (n \text{ oneven}) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (25)$$

Vergelijken we nu de beide vormen

$$\sigma = \frac{H_{n+1}(C-I) + T_n e^{x^2}}{H_n(C-I) + T_{n-1}e^{x^2}} = \frac{H_{n+1} + kL_{n+1}}{H_n + kL_n} \quad \ldots \quad (e)$$

dan kunnen we hieruit bepalen welk verband er bestaat tusschen de coëfficienten C en k. Stelt men toch $x = 0$ dan is $I = 0$ en vindt men

$$\frac{T_n(0)}{C} = kL_{n+1}(0) \quad (n \text{ even})$$

$$\frac{C}{T_{n-1}(0)} = \frac{1}{kL_n(0)} \quad (n \text{ oneven})$$

waaruit met behulp van (16) en (24)

$$k = -\frac{\sqrt{\pi}}{2C}.$$

Voor $C = \infty$ is dus $k = 0$ en heeft derhalve de gevonden kettingbreuk de waarde $\frac{H_{n+1}}{H_n}$; voor $C = 0$ is $k = \infty$ en stelt de kettingbreuk dus voor $\frac{L_{n+1}}{L_n}$.

Uit de vergelijking (e) vindt men nog een merkwaardigen vorm voor de functie $L_0(x)$. Maakt men toch de breuken weg, voor k invoerende de waarde $-\frac{\sqrt{\pi}}{2C}$ dan vindt men

$$2C\, e^{x^2}(H_n T_n - H_{n+1}T_{n-1}) - \sqrt{\pi}\,(C-I)(H_{n+1}L_n - H_n L_{n+1}) - \\ - \sqrt{\pi}\, e^{x^2}(L_n T_n - L_{n+1}T_{n-1}) = 0.$$

Uit de gevonden betrekkingen

$$T_n = 2xT_{n-1} - 2xT_{n-2}$$
$$H_{n+1} = 2xH_n - 2nH_{n-1}$$

leidt men nu af

$$H_n T_n - H_{n+1}T_{n-1} = 2n\,(H_{n-1}T_{n-1} - H_n T_{n-2})$$
$$H_{n-1}T_{n-1} - H_n T_{n-2} = 2(n-1)(H_{n-2}T_{n-2} - H_{n-1}T_{n-3})$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$H_2 T_2 - H_3 T_1 = 2.2\,(H_1 T_1 - H_2 T_0)$$
$$H_1 T_1 - H_2 T_0 = 2.1$$

zoodat

$$H_nT_n - H_{n+1}T_{n-1} = 2^n \cdot n!$$

Vervangt men hierin H door L dan verkrijgt men

$$L_nT_n - L_{n+1}T_{n-1} = 2n(L_{n-1}T_{n-1} - L_nT_{n-2})$$

. . . . . .

$$L_1T_1 - L_2T_0 = 2xL_1 - L_2 = 2L_0 \qquad \text{volgens (12)}$$

dus vermenigvuldigende

$$L_nT_n - L_{n+1}T_{n-1} = 2^n \cdot n!\, L_0.$$

Verder is volgens (17)

$$H_{n+1}L_n - H_nL_{n+1} = \frac{2^{n+1}n!}{\sqrt{\pi}} e^{x^2}.$$

Substitueerende vindt men derhalve

$$2C \cdot 2^n \cdot n! - (C-I)\, 2^{n+1}n! - \sqrt{\pi} \cdot 2^n \cdot n!\, L_0 = 0$$

waaruit volgt

$$L_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} I = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{x^2} dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Hiermede kunnen nu alle waarden L_n in een nieuwen vorm geschreven worden. Immers

$$L_1 = -\frac{e^{x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^3}{4}} u \cos xu\, du = 2xL_0 - \frac{2e^{x^2}}{\sqrt{\pi}}$$

en verder met (12)

$$L_n = H_nL_0 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} T_{n-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

waarin

$$T_{n-1} = H_{n-1} - 2(n-2)\, H_{n-3} + 2^2(n-3)\,(n-4)\, H_{n-5} - \ldots \quad (28)$$

11. Passen we het voorgaande toe op het probleem der momenten. Zij

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)\, y^n dy$$

dan wordt gevraagd om $f(y)$ te bepalen wanneer a_n voor alle waarden van n gegeven is.

Stellen we daartoe

$$f(y) = e^{-y^2} [b_0H_0(y) + b_1H_1(y) + b_2H_2(y) + \ldots]$$

dan is

$$a_n = \sum_0^\infty b_p \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} y^n H_p(y) dy$$

Hierin is $p+n$ even, daar anders de integraal verdwijnt.
Is $p>n$ dan is de integraal eveneens nul, zoodat

$$a_n = \sum_0^n b_p \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} y^n H_p(y) dy$$

of volgens de ontwikkeling I

$$a_n = n!\sqrt{\pi} \sum_0^n \frac{b_p}{2^{n-p}\frac{n-p}{2}!}.$$

Stelt men

$$\frac{a_n}{n!\sqrt{\pi}} = A_n$$

dan is

$$A_n = \sum_0^n \frac{b_p}{2^{n-p}\frac{n-p}{2}!}.$$

waaruit

$$b_p = \sum_0^{\leq \frac{p}{2}} (-1)^k \frac{A_{p-2k}}{2^{2k}.k!}.$$

Nu is dus

$$f(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4}} du \sum_0^{\infty} b_p u^p \cos\left(yu - \frac{p\pi}{2}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4}} du \,[\cos yu \;\; S_1 + \sin yu \; S_2]$$

waarin

$$S_1 = \sum_{0.2}^{\infty} \cos\frac{p\pi}{2} b_p u^p = \sum_{0.2}^{\infty} (-1)^{\frac{p}{2}} b_p u^p$$

$$S_2 = \sum_{1.3}^{\infty} \sin\frac{p\pi}{2} b_p u^p = \sum_{1.3}^{\infty} (-1)^{\frac{p-1}{2}} b_p u^p.$$

Schrijft men hierin de waarden b_p in A uitgedrukt, dan vindt men

$$S_1 = A_0 - u^2\left(A_2 - \frac{A_0}{2^2 1!}\right) + u^4\left(A_4 - \frac{A_2}{2^2 1!} + \frac{A_0}{2^4 . 2!}\right)\ldots$$

$$= e^{\frac{u^2}{4}}(A_0 - A_2u^2 + A_4u^4 - \ldots) = e^{\frac{u^2}{4}} \sum_0^{\infty} (-1)^k A_{2k} u^{2k}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{\frac{u^2}{4}} \sum_0^{\infty} (-1)^k \frac{a_{2k}}{(2k)!} u^{2k}.$$

en op dezelfde manier

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{\frac{u^2}{4}} \Sigma (-1)^k \frac{d2k+1}{(2k+1)!} u^{2k+1}.$$

Derhalve is

$$f(y) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty du \left[\cos yu \sum_0^\infty (-1)^k \frac{a_{2k}}{(2k)!} u^{2k} + \sin yu \sum_0^\infty (-1)^k \frac{a_{2k+1}}{(2k+1)!} u^{2k+1} \right]$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \sum_0^\infty (-1)^p \frac{a_p u^p}{p!} \cos\left(yu + \frac{p\pi}{2} \right) du.$$

Deze ontwikkeling geldt natuurlijk slechts dan wanneer de grootheden a_p zoo gegeven zijn dat deze integraal convergeert.

Dit is bijvoorbeeld het geval wanneer men heeft

$$a_{2k+1} = 0 \qquad a_{2k} = (-1)^k \frac{H_{2k}(1)}{2^{2k}}.$$

In dit geval is

$$f(y) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos yu \sum_0^\infty \frac{H_{2k}(1)}{(2k)!} \left(\frac{u}{2} \right)^{2k} du$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \cos y\, u\, e^{-\frac{u^2}{4}} (e^u + e^{-u})\, du,$$

volgens ontwikkeling II, of eindelijk

$$f(y) = \frac{e}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} \cos 2y.$$

Scheikunde. De heer Ernst Cohen biedt, mede namens den Heer W. D. Helderman, eene mededeeling aan: *„De Allotropie van Kadmium. II"*.

1. In onze eerste mededeeling [1]) zijn wij op grond van pyknometrische en dilatometrische bepalingen tot het besluit gekomen, dat Kadmium bij 64°.9 een overgangspunt heeft en dat dit metaal, zooals men het tot dusverre kende, tengevolge der sterke vertragingsverschijnsels, die bij de omzetting der allotrope vormen in elkaar, zoowel boven als beneden dat overgangspunt, optraden, in metastabielen toestand verkeert. Intusschen moest, gelijk wij in onze mede-

[1]) Verslagen. **22**, 420 (1913).

deelingen over allotropie van koper en zink reeds hadden opgemerkt, aan de mogelijkheid worden gedacht, dat in zulk een metastabiel systeem meer dan twee allotrope modificaties gelijktijdig aanwezig zijn. Indien zulks inderdaad het geval is, zal verandering van de thermische voorgeschiedenis een verandering van het overgangspunt ten gevolge kunnen hebben. Nu verschilden de preparaten, die beide 64°.9 als overgangspunt hadden geleverd in zooverre in hunne thermische voorgeschiedenis, dat het preparaat, dat in den dilatometer 64°.9 (Tabel I onzer eerste mededeeling) had gegeven, na die bepaling gedurende 36 uren in den dilatometer (dus in kontakt met paraffineolie!) op 100° was gehouden. Eerst daarna werden de bepalingen, in Tabel II der eerste mededeeling vermeld, uitgevoerd. Bij voortgezet onderzoek kregen wij den indruk, dat dit verschil in voorgeschiedenis niet voldoende was om uit te maken, of een derde modifikatie kan optreden. Daarom werden op grond der volgende overwegingen nieuwe bepalingen uitgevoerd.

2. Neemt men aan, dat in ons vroeger onderzocht preparaat K_2 (1e mededeeling) oorspronkelijk meer dan twee modifikaties naast elkaar aanwezig zijn geweest, dan bestaat de mogelijkheid, dat door de verwarming op 101.° in kadmiumsulfaatoplossing gedurende 24 uren het grootste gedeelte der bij hoogere temperatuur stabiele modifikatie(s) vóór de dilatometerbepaling in den β-vorm is overgegaan. Dan zou de verwarming op 100°, die op de eerste dilatometerproef volgde, geen merkbaren invloed op de ligging van het overgangspunt meer behoeven uit te oefenen en zou men, gelijk de tabellen I en II (1e mededeeling) inderdaad aantoonen, ook nà die verwarming hetzelfde overgangspunt kunnen vinden.

3. Wij hebben nu de thermische voorgeschiedenis van K_2 zeer sterk veranderd. Te dien einde werd K_2, na de in onze eerste mededeeling vermelde dilatometer-proeven, gesmolten, in water „abgeschreckt" en onmiddellijk daarna, dus *zonder voorafgaande behandeling met kadmiumsulfaatoplossing* bij 101°, op de vroeger beschreven wijze dilatometrisch onderzocht, waarbij de temperatuur binnen drie duizendste graden konstant op 70°.0 werd gehouden. Er trad in $3^3/_4$ uren een *daling* in van 143 mm., terwijl vroeger (1e mededeeling) bij K_2 een sterke *stijging* bij dezelfde temperatuur was waargenomen.

4. Ter kontrole van dit resultaat werd nu de volgende weg ingeslagen:

Een nieuw preparaat (± 300 gram) van KAHLBAUM, dat wij K_3 zullen noemen, werd gesmolten, „abgeschreckt" en in den vorm van draaisels in een met paraffineolie en glazen kogeltjes aangevulden

dilatometer gebracht. Bij geen enkele temperatuur tusschen 50 en 100° trad de omzetting in (verg. § 4 onzer eerste mededeeling). Wij voegden nu ongeveer 100 gram van hetzelfde preparaat K_3 toe, dat gedurende 12 uren in aanraking met kadmiumsulfaatoplossing op ongeveer 50° was gehouden. De vloeistofmeniskus van den dilatometer vertoonde thans:

Bij 50°.0 in $5\frac{1}{2}$ uren een *daling* van 167 m.m.
„ 70°.0 „ $7\frac{1}{2}$ „ „ „ „ 213 „

geheel in overeenstemming met het resultaat van § 3.

5. De volgende proeven bewijzen meer quantitatief den invloed, dien de thermische voorgeschiedenis op de ligging van het overgangspunt uitoefent.

Een nieuwe zending kadmium van KAHLBAUM (K_4) werd in twee deelen, elk van 500 gram verdeeld [$(K_4)_I$ en $(K_4)_{II}$].

$(K_4)_I$ werd op de draaibank tot kleine schilfers verwerkt en zonder meer onmiddellijk dilatometrisch onderzocht. Bij 69°.9 trad in $25^1/_4$ uren een *daling* in van 456 mm.

$(K_4)_{II}$ werd eveneens op de draaibank tot schilfers verwerkt en daarna gedurende 5 dagen en nachten met eene kadmiumsulfaatoplossing op ruim 100° verwarmd.

Het dilatometrisch onderzoek (doorsnede der kapillair 1 mm) leverde thans het volgende resultaat. (Tabel I).

TABEL I.

Temperatuur.	Duur der waarneming in uren.	Stijging van den meniskus in mm.	Stijging van den meniskus per uur in mm.
49°.6	$\frac{1}{6}$	— 100	— 600
60.4	$\frac{1}{2}$	— 125	— 250
62.5	$\frac{2}{3}$	— 14	— 21
63.1	$\frac{1}{3}$	+ 15	+ 45
63.7	$\frac{1}{3}$	+ 83	+ 249
69.6	$\frac{1}{12}$	+ 225	+ 2700

Het overgangspunt ligt dus bij 62°.8.

6. Nadat dit preparaat gedurende 7 dagen en nachten bij 100° in aanraking met een kadmiumsulfaatoplossing was gehouden, werd het in een dilatometer, in aanraking met paraffineolie, gedurende

24 uren op 145°, daarna gedurende 24 uren op 270° (d. i. slechts 50° beneden het smeltpunt) gehouden. Eerst door verwarmen gedurende 2×24 uren op 50° in een kadmiumsulfaatoplossing gelukte het de omzetting weer in gang te brengen. Een nieuwe dilatometrische bepaling gaf thans het resultaat, in Tabel II vermeld:

TABEL II.

Temperatuur.	Duur der waarnemingen in uren.	Stijging van den meniskus in mm.	Stijging van den meniskus per uur in mm.
60°.0	1/2	— 105	— 210
63.0	1/3	— 11	— 33
63.5	1 1/6	— 8	— 6
64.0	1 1/6	+ 22	+ 18
69.0	1/6	+ 58	+ 348

Het overgangspunt is dus verschoven naar 63°.4.

7. Op de beschreven wijze werden talrijke metingen met verschillende preparaten uitgevoerd [1]), welker thermische voorgeschiedenis sterk uiteenliep. De uiterste grenzen, die aldus voor het (schijnbare) overgangspunt werden gevonden, waren 69°.3 en 61°.3.

8. Daar de bepaling van de ware overgangstemperatuur $Cd_\alpha \rightarrow Cd_\beta$, alsmede de bereiding der zuivere modifikaties langs dezen weg zeer moeilijk wordt, hebben wij getracht vast te stellen, of een bepaalde, scherp gedefinieerde modifikatie van kadmium kan worden verkregen onder vermijding van hooge temperaturen. Daartoe werd een oplossing van kadmiumsulfaat in overmaat ammoniak tusschen een elektrode van metallisch kadmium en platina geëlektrolyseerd. (Stromsterkte 15 à 20 Ampère, oppervlak der *Pt*-elektrode 26 c.m.^{2}). Door koeling in ijs van het vat, waarin de elektrolyse plaats vond, werd de temperatuur der vloeistof beneden 40° gehouden. Een roerder volgens Witt, door een heete-luchtmotor gedreven, zorgde er voor, dat de vloeistof tijdens den stroomdoorgang homogeen bleef. Het aldus bereide kadmium bestaat uit zeer fijne naaldjes; zij werden in verdund zwavelzuur afgewasschen, daarna met water, alkohol en aether behandeld en bij 40° gedroogd. Bij het dilatometrisch

[1]) Zij zullen in onze uitvoeriger verhandeling in de „Zeitschr. f physik. Chemie" nader worden beschreven.

onderzoek, dat nu volgde, werd ongeveer 170 gram van dit materiaal gebruikt. Daar het materiaal uiterst fijn verdeeld is, moest bijzondere zorg worden besteed aan het verwijderen der lucht uit den dilatometer. Dit geschiedde door dezen aan een luchtpomp volgens GAEDE aan te sluiten, hem daarmede gedurende een uur in verbinding te laten en daarna de zorgvuldig aan deze pomp uitgekookte paraffineolie, die te voren met kadmium was verhit, in den dilatometer te doen treden.

A priori kon worden verwacht, dat, indien inderdaad slechts een enkele modifikatie bij de elektrolyse was ontstaan, omzetting slechts moeilijk of niet zou intreden, tengevolge van het ontbreken van kiemen eener tweede modifikatie. Wij weten buitendien (zie § 4 eerste meedeeling) dat zelfs indien er meer dan eene modifikatie aanwezig is, de omzetting kan uitblijven.

Zoo leverde dan ook een eerste dilatometrische bepaling het resultaat, dat noch bij 50°, noch bij 80°, noch bij 100° eenige beweging van den vloeistofmeniskus kon worden gekonstateerd.

Nadat de olie was verwijderd en het metaal met aether was gereinigd, lieten wij het gedurende 12 uren bij 100°, daarna gedurende 2×24 uur bij 50° in aanraking met een kadmiumsulfaatoplossing. Het thans volgend dilatometrisch onderzoek leverde het resultaat, dat in Tabel III is vermeld:

TABEL III.

Temperatuur	Duur der waarnemingen in uren	Stijging van den meniskus in mm.	Stijging van den meniskus per uur in mm.
71°.0	3/4	— 351	— 468
94.8	1/4	+ 132	+ 528
70.5	5 3/4	— 267	— 46
70.5	11	+ 47	+ 4
60.0	24	— 138	— 6
70.0	1 1/2	+ 70	+ 46
65.0	1 1/2	— 58	— 38

Er is dus bij *konstante* temperatuur (70°.5) een *omslag* in de bewegingsrichting van den meniskus ingetreden, terwijl het overgangspunt thans tusschen 65 en 70° wordt gevonden.

Die omslag bewijst, dat er ook thans (d. w. z. na de beschreven behandeling bij 100° en bij 50°) meer dan twee modifikaties gelijktijdig aanwezig zijn.

9. Ten slotte worde er op gewezen, dat de methode der dichtheidsbepaling bij het galvanisch kadmium niet kan worden aangewend om het spec. gew. van de verschillende modifikaties nauwkeurig te bepalen. Immers, gelijk bekend is,[1]) sluiten metalen, langs galvanischen weg bereid, niet onbelangrijke hoeveelheden der oplossing in, in welke zij zich hebben gevormd. Het water dezer insluitsels kan slechts door smelting van het materiaal quantitatief worden uitgedreven; het zout komt dan aan de oppervlakte van het metaal en kan door wasschen met water na stolling van het metaal worden verwijderd. Voor nauwkeurige dichtheidsbepaling is dit materiaal uit den aard der zaak niet geschikt.

Utrecht, April 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN een verhandeling aan: „*De allotropie van Koper. II.*"

1. Ook onze onderzoekingen over de allotropie en metastabiliteit van koper hebben wij voortgezet in de richting, beschreven in onze tweede mededeeling over het kadmium.

Het dilatometrisch onderzoek (§ 4 der eerste mededeeling[2]) over koper) had een overgangspunt bij 71°.7 geleverd. Wij volgden nu denzelfden weg als bij het kadmium, om na te gaan, of dit punt door verandering der thermische voorgeschiedenis van het metaal kon worden verplaatst.

2. Het preparaat, dat 71°.7 als overgangstemperatuur had geleverd, was vóór de dilatometrische bepaling (zie § 6 onzer eerste mededeeling) niet behandeld geworden met een elektrolyt. Wij verwijderden het uit den dilatometer, reinigden het met aether en brachten het eenige dagen bij 100° in aanraking met een kopersulfaatoplossing. Het dilatometrisch onderzoek met dit preparaat, dat wij Cu_{II} zullen noemen, leverde alsnu het volgende resultaat (Tabel I).

Het overgangspunt is dus van 71°.7 naar 70°.65 verschoven.

3. Omtrent de metingen, die wij met preparaten, welker thermische voorgeschiedenis zeer verschillend was, hebben uitgevoerd, worde

[1]) ERNST COHEN en E. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 225 (1905).
[2]) Verslagen, **22**, 627 (1913).

TABEL I.

Temperatuur.	Duur der waarnemingen in uren.	Stijging van den meniskus in mm.	Stijging van den meniskus per uur in mm.
61°.7	1/6	— 78	— 468
74.6	1/6	+225	+1350
69.6	1/4	— 38	— 152
72.1	1/6	+ 67	+ 402
70.3	1	— 38	— 38
71.6	2/3	+ 84	+ 126
70.8	1/2	+ 13 1/2	+ 27
70.6	1 1/6	— 10	— 8 1/2
70.7	5 1/6	+ 36	+ 7

hier kortheidshalve slechts vermeld, dat als hoogste overgangstemperatuur 71°.7 als laagste 69°.2 werd gevonden [1]).

4. Verder worde nog iets meegedeeld omtrent een preparaat Cu_{III}, dat ontstaan was door menging van Cu_{II} (overgangspunt 70°.65) met gelijk gewicht van het oorspronkelijk materiaal van KAHLBAUM (Kupfer, elektrolyt, geraspelt) dat volgens meedeeling van den fabrikant nà de elektrolyse gesmolten was aleer het werd afgeleverd. Cu_{III} werd gedurende 10×24 uren bij ongeveer 50° onder paraffine-olie in den

TABEL II.

Temperatuur.	Duur der waarnemingen in uren.	Stijging van den meniskus in mm.	Stijging van den meniskus per uur in mm.
68°.0	2 1/3	— 15	— 6
75.0	1 1/2	+ 46	+ 30
72.0	5/6	+ 14	+ 17
70.0	5 1/4	+ 10	+ 2
69.5	58	+243	+ 4
69.5	31	— 36	— 1

[1]) Een uitvoerige beschrijving der proeven zal in de Zeitschr. f. physik. Chem. verschijnen.

dilatometer bewaard, daarna volgde de dilatometrische bepaling, die in Tabel II is weergegeven.

Er is dus hier bij *konstante temperatuur* (69°.5) een *omslag* in de bewegingsrichting van den meniskus ingetreden. Deze omslag bewijst, dat ook bij het koper meer dan twee modifikaties gelijktijdig aanwezig zijn.

5. Hoe buitengewoon hardnekkig ook hier de vertragingsverschijnselen kunnen zijn, leerde ons het gedrag van preparaat Cu_{IV} (vergelijk ook § 7 onzer eerste mededeeling), dat zelfs niet na behandeling met een kopersulfaatoplossing „in gang" kon worden gebracht. Daarbij dient echter te worden opgemerkt, dat het fijn poeder *niet* bevatte, in tegenstelling tot de andere onderzochte preparaten.

Utrecht, April 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN, een mededeeling aan over: „*De Allotropie van Zink*" II.

1. In onze eerste mededeeling over de Allotropie van zink [1]) is door ons de aandacht gevestigd op de z.g. „gespoten" metalen, die volgens het nieuwe procédé van M. U. SCHOOP te Zurich kunnen worden verkregen.

Toen hebben wij er op gewezen, dat het „*schopeeren*" een ideale methode vormt om metalen in den „abgeschreckten" toestand over te voeren. Op grond van onze onderzoekingen over de metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie [2]) mocht worden verwacht, dat zink, waarvan twee (drie) allotrope modifikaties bekend zijn geworden, in den gespoten toestand twee (drie) dier vormen zou bevatten.

Ook van technisch standpunt scheen een meer direkt bewijs voor de juistheid dier onderstelling van belang: immers, indien het „geschopeerde" metaal twee (of meer) dier modifikaties bevat, zal het op den duur, tengevolge van het stabilisatieproces, dat ook bij gewone temperatuur plaats vindt, moeten uiteenvallen.

2. De Heer SCHOOP heeft ons een kilo zink geleverd, dat op de wijze als vroeger [3]) beschreven, tot een uiterst fijn poeder was gespoten. Dit poeder, dat in fijnheid z.g. molekulair zink overtreft,

[1]) Verslagen, **22**, 532 (1913).
[2]) Verslagen, **22**, 631 (1914).
[3]) Verslagen, **22**, 532 (1913).

vormt een materiaal, dat zich uitnemend tot dilatometrisch onderzoek leent. Op grond van de sterke verdeeling van dit metaal mag worden verwacht, dat eventueel intredende omzettingen met gemakkelijk meetbare snelheid verloopen. Anderzijds stelt de fijnheid van het poeder bizondere eischen aan de zorg, waarmede de dilatometers behooren te worden gevuld, daar gassen (lucht) hardnekkig worden vastgehouden.

3. Ongeveer 750 gr. van dit zink, benevens een geringe hoeveelheid massieve glaskralen [1]), die te voren waren verhit, werd in een dilatometer gebracht. *Voorafgaande behandeling met een elektrolyt had niet plaats gehad.* Na aansmelten van de horizontaal omgebogen kapillair (lumen 1 mm.) werd deze aan een luchtpomp van GAEDE aangesloten en bleef, nadat de pomp in werking was gebracht, daarmede gedurende 1 à $1^1/_2$ uur in verbinding, teneinde de aan het zink hechtende gassen zoo volledig mogelijk te verwijderen. Daarna liet men paraffineolie toestroomen, die aan dezelfde pomp was uitgepompt, nadat zij vooraf met eenig „geschopeerd" zink op 200° was verhit.

Op deze wijze werd eene geheel gasvrije vulling verkregen; daarvan hebben wij ons ook bij andere proeven, waarover wij later mededeeling zullen doen, kunnen overtuigen.

4. Nadat een voorloopige proef het resultaat had geleverd, dat bij 25°.0 kontraktie van het metaal plaats heeft, werd een proef van langer duur genomen nadat het „geschopeerde" metaal ongeveer drie maanden bij 15° in droogen toestand was bewaard.

TABEL I.

Temperatuur 25°.00. Doorsnede van de kapillair 1 mm.

Tijd in uren	Stand van den meniskus (mm.)
0	526
$^1/_3$	425
$2^2/_3$	252
$4^2/_3$	219
$11^2/_3$	181

[1]) Verslagen, **22**, 420 (1913).

Wij maakten bij onze definitieve metingen gebruik van een specialen thermostaat, dien wij later uitvoerig zullen beschrijven. De temperatuur, die op een thermometer volgens BECKMANN werd afgelezen, was op enkele duizendsten graden konstant. Onze tabel I bevat de resultaten der metingen.

Er heeft dus bij *konstante* temperatuur een sterke inkrimping van het metaal plaats.

5. Daar het materiaal tengevolge van den uiterst fijn verdeelden toestand, waarin het zich bevond, een zekere hoeveelheid zinkoxyd bevatte, zou de vraag kunnen rijzen, of de waargenomen beweging van den meniskus zou kunnen worden toegeschreven aan eenige reaktie tusschen dit oxyd en de paraffineolie. Om dit bezwaar uit den weg te ruimen, vulden wij een grooten dilatometer (± 100 cc. inhoud) met zinkoxyd, verwijderden de lucht met behulp der luchtpomp van GAEDE en vulden daarna den dilatometer met dezelfde paraffineolie aan, die bij de proef met het zink had dienst gedaan. De meniskus bleef gedurende 24 uren op hetzelfde punt staan, nadat de dilatometer de temperatuur van den thermostaat had aangenomen. Hiermede is dus bewezen, dat de waargenomen afneming van het volume inderdaad aan een omzetting is toe te schrijven, die het „geschopeerde" zink bij 25° ondergaat.

Op de verschillende modifikaties van het zink, die in het „gespoten" metaal voorkomen, zullen wij later terugkomen.

Utrecht, April 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag*". (Slot).

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

Ter aanvulling zullen wij nog drie isothermen *beneden* de kritische temperatuur berekenen, waarvoor (l.c.) opgaven gevonden worden uit het onverzadigde dampgebied. Vielen de β-waarden boven T_k over het algemeen iets te hoog uit, thans zullen wij waarden vinden welke *veel te laag* zijn, zelfs lager dan β_0, en dus onmogelijk. Men zou deze afwijkende waarden alleen kunnen verklaren, wanneer bij lage temperaturen en groote volumina *associatie in den damp* werd

aangenomen. Immers dan zou, wanneer men in de toestandsvergelijking RT kleiner maakte door een factor < 1, ook $v-b$ kleiner uitvallen, derhalve b grooter. Men zou daardoor dus de te kleine b-waarden tot het normale bedrag kunnen opheffen. Wij zullen in de volgende paragraaf zien, dat binnen het coëxistentiegebied hetzelfde verschijnsel optreedt: de b-waarden in den *damp* veel te klein (ja zelfs groot negatief!), de b-waarden in de *vloeistofphase normaal*, en met de theorie in overeenstemming.

Er heeft bij de groote volumina dus iets bijzonders plaats: òf er bestaat associatie in den damp, òf de waarden van den druk zijn te klein gemeten, òf eindelijk de waarden der dampdichtheden te groot. Wij komen hierop terstond nog terug.

f. Isotherm van $-130°{,}38 = 142{,}71$ absoluut. Derhalve $m = 0{,}9473$, $3{,}424\, m = 3{,}244$.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon + 5 : n^2$	$n-\beta$	β
12.773	27.394	0.2661	10.873	0.3084	10.518	0.355
28.878	77.821	0.6016	3.827	0.9430	3.440	0.387
					Gem.	0.371

Hier zou $\gamma = 0{,}727$, $\beta_{k'} = 0{,}415$, $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}475 = 0{,}421$ moeten zijn. De gevonden waarde van β_g is dus te laag.

g. Isotherm van $-139°{,}62 = 133{,}47$ abs. Hier is $m = 0{,}8860$, $3{,}424\, m = 3{,}034$.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon + 5 : n^2$	$n-\beta$	β
11.986	28.122	0.2497	10.591	0.2943	10.308	0.283
14.586	35.573	0.3039	8.373	0.3752	8.085	0.287
					Gem.	0.285

Met $T = 133{,}47$ correspondeert $\gamma = 0{,}719$, $\beta_{k'} = 0{,}411$, $\beta_g = \beta_0 \times \times 1{,}457 = 0{,}416$. De gevonden waarde van β_g, nl. 0,285, is ver beneden de theoretische waarde 0,42.

h. Isotherm van $-149°{,}60 = 123{,}49$ abs. Voor m vindt men $m = 0{,}8197$, dus $3{,}424\, m = 2{,}807$.

p	d_A	ε	n	$\varepsilon+5:n^2$	$n-\beta$	β
11.150	29.183	0.2323	10.206	0.2803	10.014	0.192
12.788	34.646	0.2664	8.597	0.3341	8.401	0.195
					Gem.	0.194

Hier zou $\gamma = 0{,}711$, $\beta_{k'} = 0{,}406$, $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}439 = 0{,}411$ zijn, waar 0,19 alweder belangrijk beneden blijft.

De gevonden waarden van β_g alvast in een tafel vereenigende, en vergelijkende met de theoretische waarden, verkrijgt men het volgende overzicht.

m	1.95	1.43	1.13	1.04	1.01	0.95	0.89	0.82
β_g ber.	0.49	0.46	0.43[5]	0.43	0.43	0.42	0.42	0.41
β_g gev.	0.55	0.51	0.45	0.43	0.42	0.37?	0.28?	0.19?

Zooals reeds boven is opgemerkt, moet de groote afwijking, vooral beneden T_k ($m < 1$), *niet* aan de theorie, maar aan het experiment worden toegeschreven — òf aan associatie in den damp.

Want de waarden van β_g gev. worden, zooals wij zullen zien, bij nòg lagere temperaturen zelfs *negatief*, derhalve onmogelijk — terwijl ook $\beta_{\text{d amp}}$ voortdurend *kleiner* gevonden wordt dan $\beta_{vl.}$, wat natuurlijk op iets bijzonders in den *damp* wijst: hetzij associatie, hetzij onnauwkeurige druk- of volumwaarnemingen, tengevolge eener stelselmatige fout. (Zie ook voor een mogelijke verklaring onder g. van § 18).

18. *Het coëxistentiegebied.* (Zie Comm. 131 en Verslag 6 Nov. 1913 (Comm. 138)).

Voor de berekening van β uit de opgegeven waarden van de coëxisteerende damp- en vloeistofdichtheden is het te betreuren, dat de dampdruk-waarnemingen (zie ook Comm. 115) *niet* bij *precies* dezelfde temperaturen zijn geschied als de dichtheidswaarnemingen. Daardoor zijn interpolaties noodzakelijk geworden, welke natuurlijk afbreuk doen aan de volkomen nauwkeurigheid der waarde van ε, hetgeen hoofdzakelijk zijn invloed zal doen gelden op de β-waarden welke uit de *damp*dichtheden worden berekend.

In dit verband dient vooral te worden opgemerkt, dat de uit de eerste waarnemingen der dampspanningen (Comm. 115) berekende

waarde van f veel te laag is, nl. 5,712, terwijl uit de opgaven in Comm. 120^a (zie bl. 10) de veel betere waarde $f > 5{,}933$ volgt[1]). Wij hadden zelfs voldoende redenen (zie § 17) om de waarde van f' op 6 vast te stellen (f zou dan nog *iets* grooter kunnen zijn).

Nu geeft de interpolatieformule van RANKINE-BOSE (zie Verslag 6 Nov. 1913, p. 513—514, of Comm. 138), nl.

$$\log p = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3},$$

door differentiatie:

$$\frac{dp}{pdT} = 2{,}3\left(-\frac{b}{T^2} - \frac{2c}{T^3} - \frac{3d}{T^4}\right),$$

derhalve

$$f = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{2{,}3}{T}\left(-b - \frac{2c}{T} - \frac{3d}{T^2}\right) = \frac{2{,}3}{T}\left[634{,}391 - \frac{61538{,}18}{T} + \frac{3229392}{T^2}\right]$$

Maar deze formule, welke berekend is uit alle waarnemingen van p (dus ook uit die beneden $-140°{,}80$), en daarmede vrij goed overeenstemt, geeft bij T_k (150,65) de veel te lage waarde $f_k = 5{,}628$, derhalve nòg lager dan de waarde $f_k = 5{,}712$ aan het slot van Comm. 115 opgegeven, en berekend met $b = -524{,}3169$, $c = +11343{,}28$, $d = 0$.

Op grond hiervan meen ik tot eenige omzichtigheid te moeten raden bij het gebruik der waarden van p, ten minste in de nabijheid van de kritische temperatuur.

Thans geven wij het volgende overzicht der gevonden waarden der dichtheden ϱ_1 en ϱ_2 (Comm. 131), benevens der correspondeerende waarden van p. (Comm. 115, en Verslag 6 Nov. 1913 of Comm. 138).

$-125°.17$	$\varrho_1 = 0.77289$	$\varrho_2 = 0.29534$	$p = 42.457$ (bij $-125°.49$)
$-131°.54$	0.91499	0.19432	35.846 (» $-129°.83$)
$-135°.51$	0.97385	0.15994	29.264 (» $-134°.72$)
$-140°.20$	1.03456	0.12552	22.185 (» $-140°.80$)
$-150°.76$	1.13851	0.06785	13.707 (» $-150°.57$)
$-161°.23$	1.22414	0.03723	7.4332 (» $-161°.23$)
$-175°.39$	1.32482	0.01457	— —
$-183°.15$	1.37396	0.00801	1.3369 (» $-183°.01$)

Uit ϱ_1 en ϱ_2 hebben wij in de volgende tabelletjes d_1 en d_2 berekend door middel van $\varrho_k = 0{,}53078$.

[1]) Iets beneden T_k, bij $-125°{,}49$, is nl. gevonden $f = 2{,}577 \times 2{,}3026 = 5{,}933$.

a. $t = -125°,17$, dus $T = 147,92$, $m = 0,9819$, $3,424\,m = 3,362$. Door lineaire interpolatie is berekend $p = 42,944$, dus $\varepsilon = 0,8947$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n-\beta$	β
$d_1 = 1.4563$	0.687	11.50	0.292	0.394 (*vl.*)
$d_2 = 0.5564$	1.797	2.443	1.376	0.421 (*damp*)

Daar β theoretisch loopt van 0,42 tot 0,29 (zie boven), zoo kunnen de beide gevonden waarden juist zijn.

b. $t = -131°,54$, $T = 141,55$. Derhalve $m = 0,9396$, $3,424\,m = 3,217$. Lineaire interpolatie, gevende $p = 33,545$, $\varepsilon = 0,6989$, zou hier te gevaarlijk zijn, aangezien $-129°,8$ te veel verschilt van $-131°,5$. De VAN DER WAALS'sche formule $-log^{10}\varepsilon = f\frac{m}{1-m}$ geeft met $f = 2,444$ [1]) de waarde $\varepsilon = 0,6964$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n-\beta$	β
$d_1 = 1.7238$	0.580	15.55	0.207	0.373 (*vl.*)
$d_2 = 0.3661$	2.732	1.367	2.354	0.377 (*d.*)

Aangezien β loopt van 0,42 tot 0,29, zoo is de β-waarde in den damp te klein.

c. $t = -135°,51 = 137,58$ abs. Dus $m = 0,9132$, $3,424\,m = 3,127$. Een lineaire interpolatie geeft $p = 28,344$, $\varepsilon = 0,5905$; de VAN DER WAALS'sche formule met $f = 2,420$ geeft $\varepsilon = 0,5890$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n-\beta$	β
$d_1 = 1.8348$	0.545	17.42	0.179	0.366 (*vl.*)
$d_2 = 0.3013$	3.319	1.043	2.998	0.321 (*d.*)

De β-waarde in den damp begint hier kleiner te worden dan die in de vloeistof!

[1]) De waarden van f zijn telkens uit de dampdrukwaarnemingen door mij berekend.

d. $t = -140°,20 = 132,89$ abs. Dus $m = 0,8821$, $3,424\,m = 3,020$. Voor p vindt men door lineaire interpolatie $p = 22,795$, $\varepsilon = 0,4749$; uit $-log^{10}\varepsilon =$ etc. met $f = 2,415$ daarentegen $\varepsilon = 0,4757$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n - \beta$	β
$d_1 = 1.9491$	0.513	19.47	0.155	0.358 (*vl.*)
$d_2 = 0.2365$	4.229	0.7553	3.999	0.230 (*d.*)

β_d behoorde ongeveer 0,42 te zijn. Bovendien is 0,23 weer $< 0,36$.

e. $t = -150°,76 = 122,33$ abs. Derhalve $m = 0,8120$, $3,424\,m = 2,780$. Lineaire interpolatie geeft $p = 13,595$, $\varepsilon = 0,2832$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n - \beta$	β
$d_1 = 2.1450$	0.466	23.29	0.119	0.347 (*vl.*)
$d_2 = 0.1278$	7.823	0.3649	7.619	0.204 (*d.*)

De waarde van β_g is 0,41, waar 0,20 verre beneden blijft. Wij merken nog op dat ook *h.* van § 17 bij $t = -149°,6$ voor den damp een geheel overeenkomstige waarde leverde, nl. 0,19. De beide waarnemingsseriën dekken elkaar dus volkomen.

f. $t = -161°,23 = 111,86$ abs. Hieruit $m = 0,7425$, $3,424\,m = 2,542$. Lineaire interpolatie geeft $p = 7,4332$, $\varepsilon = 0,1549$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n - \beta$	β
$d_1 = 2.3063$	0.434	26.75	0.095	0.339 (*vl.*)
$d_2 = 0.07014$	14.257	0.1795	14.167	0.090 (*d.*)

β_d begint hoe langer hoe meer onmogelijk te worden. Wij wijzen er op dat wanneer men $f - 1$ niet $= 5$, maar bv. $= 4,95$ neemt, de waarde van $\beta_{vl.}$ niet merkbaar verandert: 0,339 wordt dan 0,338. Maar β_d zou alsdan nòg geringer worden, nl. 0,07 in plaats van 0,09.[1])

[1]) Ware $p = 7,58$ in pl. v. 7,43, ε dus 0,158 in pl. v. 0,155, dan zou men voor de waarde van β in den damp eveneens 0,34 gevonden hebben, dezelfde waarde tenminste als die voor de vloeistof. (Ook zou de aanname $\varepsilon_2 = 0,0366$ in pl. v. 0,0372 tot het gewenschte doel kunnen voeren).

g. $t = -175°,39 = 97,70$ abs. Dus $m = 0,6485$, $3,424\,m = 2,221$. De waarde van ε geïnterpoleerd uit $-\log^{10}\varepsilon =$ etc. met $f = 2,322$ geeft $\varepsilon = 0,05518$.

d	n	$\varepsilon + 5\,d^2$	$n - \beta$	β
$d_1 = 2.4960$	0.401	31.21	0.071	0.329 (*vl.*)
$d_2 = 0.02745$	36.43	0.05894	37.67	—1.24!(*d.*)

Kan de sleutel van het zonderlinge gedrag van den damp misschien hierin worden gezocht, dat Crommelin de dampdichtheden *niet direct* heeft bepaald, maar *berekend* uit de wet van Boyle? Met een te geringe waarde van n krijgt men dan vanzelf uit $\beta = n - (3,424\,m : \varepsilon)$ een te geringe waarde van β. Dan behoeft natuurlijk ook geen associatie in den damp te worden aangenomen, en zijn de onmogelijke waarden van β_d beneden T_k terstond verklaard. De gevonden waarden van β_d zouden dan geheel waardeloos zijn. De vraag is dus: waar is Crommelin begonnen de opgegeven waarden der dampdichtheid *niet* direct te bepalen, maar te *berekenen* uit de (nog niet geldige) wet van Boyle? [1])

h. $t = -183°,15 = 89,94$ abs. Hier is $m = 0,5970$, $3,424\,m = 2,044$. Uit $\log^{10}\varepsilon =$ etc. vindt men met $f = 2,314$ de waarde $\varepsilon = 0,02742$ ($p = 1,3162$).

d	n	$\varepsilon + 5d^2$	$n - \beta$	β
$d_1 = 2.589$	0.386	33.53	0.061	0.325 (*vl.*)
$d_2 = 0.01509$	66.26	0.02856	71.57	—5.31! (*d.*)

Wij merken op, dat de vloeistofwaarde behoorlijk langzaam aan kleiner wordt, en bij $T = 90$ (absoluut) nog steeds hooger is dan $\beta_0 = 0,29$. Hier dus niets onmogelijks [2]).

[1]) Anders zou hier $p = 2,78$ moeten genomen worden in pl. v. 2,64, derhalve $\varepsilon = 0,058$ in pl. v. 0,055; of ook ρ_2 iets kleiner worden aangenomen, teneinde voor β_{damp} tenminste de waarde 0,33 (die van de vloeistof) te vinden.

[2]) Een verhooging van p tot 1,44 in pl. v. 1,32 (of tot 0,030 in pl. v. 0,0274) — of ook een verlaging van ρ_2 van 0,0080 tot 0,0075 — zou hier β_d tot 0,33 kunnen brengen. De eerste onderstelling is onmogelijk, want dan zou de waarde van p bij —183°,15 grooter zijn dan die bij 183°,01, waar 1,34 werd gevonden. Maar een verlaging van ρ_2 met 6% tengevolge der foutieve berekening van ρ_2 (immers vermoedelijk uit de wet van Boyle) is zeer goed mogelijk.

Resumeerende, hebben wij alsnu voor het coëxistentiegebied het volgende overzicht.

m	0.98	0.94	0.91	0.88	0.81	0.74	0.65	0.60
β_{vl}	0.39	0.37	0.37	0.36	0.35	0.34	0.33	0.32^5
β_d	0.42	0.38	0.32?	0.23?	0.20?	0.09?	—1.24?	—5.3?

Bij de laagste temperatuur, nl. $t = 89{,}94$ abs., zou $=$ ongeveer 0,688 zijn, en $\beta_{k'}$ diensvolgens 0,393, $\beta_g = \beta_0 \times 1{,}389 = 0{,}397$, zoodat β loopt van circa 0,40 tot ongeveer 0,29. De vloeistofwaarde 0,325 bij $n = 0{,}4$ ongeveer kan hiermede in overeenstemming zijn.

Teneinde thans na te gaan of de waarden van $\beta_{vl.}$ ook quantitatief met onze theorie overeenstemmen, willen wij bij de verschillende waarden van $T(m)$ in de eerste plaats aangeven de daarmede overeenstemmende waarden van n en γ (berekend uit $2\gamma - 1 = 0{,}038\sqrt{T}$). Tevens is de waarde van $v : v_0 = v : b_0 = n : \beta_0$ opgegeven ($\beta_0 = 0{,}286$).

m	0.98	0.94	0.91	0.88	0.81	0.74	0.65	0.60	0
n	0.687	0.580	0.545	0.513	0.466	0.434	0.401	0.386	0.286
γ	0.731	0.726	0.723	0.719	0.710	0.702	0.693	0.688	0.5
$v : v_0$	2.40	2.03	1.91	1.79	1.63	1.52	1.40	1.35	1
dus $\beta : \beta_0$	1.33	1.24^5	1.21^5	1.18	1.14	1.11	1.08	1.07	1
β ber.	0.381	0.356	0.348	0.338	0.326	0.318	0.309	0.306	0.286
β gev.	0.394	0.373	0.366	0.358	0.347	0. 39	0.329	0.325	(0.305)

De waarden $\beta : \beta_0 = b : b_0$ zijn uit de tabellen van § 16 berekend, nl. uit die voor $\gamma = 0{,}75$ en $\gamma = 0{,}70$. Wij hebben daarbij geïnterpoleerd voor de in bovenstaande tabel aangegeven waarden van γ. De gevonden waarden van β zijn gemiddeld 6% hooger dan de uit onze formule (30) berekende waarden. Ware $\beta_0 = 0{,}30^5$ genomen in plaats van $0{,}28^6$, dan zou de overeenstemming volkomen zijn geweest. Opmerkelijk is in verband hiermede, dat het *verschil* tusschen $\beta_{gev.}$ en $\beta_{ber.}$ *nagenoeg standvastig* 0,018 à 0,019 bedraagt. De *gang* der β-waarden is derhalve volmaakt identiek met den uit onze formule berekenden gang; identiteit in de *getallenwaarden* is te verkrijgen door eenvoudige opschuiving van β_0 van $0{,}28^6$ tot $0{,}30^5$.

Hiervoor valt nu inderdaad iets te zeggen. Immers in § 17 be-

rekenden wij de waarde van β_0 uit $2\gamma = b_k : b_0 = \beta_k : \beta_0$, zoodat $\beta_0 = \beta_k : 2\gamma = 0{,}429 : 1{,}5 = 0{,}286$ werd. Maar hierbij is ondersteld dat de richting der „rechte" middellijn tot het absolute nulpunt toe dezelfde blijft — hetgeen (zooals wij reeds aan het slot van § 14 (III, p. 1096) opmerkten) *niet* het geval kan zijn. Integendeel zal de richtingscoëfficient bij lage temperaturen bij alle stoffen tot ongeveer 0,5 naderen. Hieruit volgt dat de uit de richting der z.g. rechte middellijn (*bij het kritisch punt*) geëxtrapoleerde waarde der vloeistofdichtheid bij $T = 0$, nl. ϱ_0, altijd *te groot* zal zijn, derhalve v_0 te klein, en dus ook $b_0 = v_0$ te klein. Derhalve zal ook de waarde van $\beta_0 = b_0 : v_k$ *te klein* gevonden worden, wanneer men de ongeoorloofde extrapolatie verricht.

De *werkelijke* waarde van β_0, voorkomende in onze formule (30) voor $b = f(v)$, zal dus altijd grooter zijn dan die welke in onze in I gevonden betrekkingen (die *bij* de kritische temperatuur gelden) voorkomt. Voor de berekening van de werkelijke β_0, teneinde onze formule (30) aan de waarnemingen te toetsen, is dus de berekening uit $\beta_0 = \beta_k : 2\gamma_k$ (welke op de gewraakte extrapolatie is gebaseerd) ongeoorloofd.

De bovenstaande tabel behoeft dus geen aanleiding te geven tot het constateeren van eenige afwijking ten opzichte der berekende en gevonden waarden van β; te meer daar de *gang* volkomen dezelfde is, doordat in de betrekking (30) *niet* b, *maar* $b - b_0$ *voorkomt*, zoodat door eenvoudige verhooging van β_0 tot 0,305 de *gevonden* waarden van $b - b_0$, resp. $\beta - \beta_0$, *volkomen zullen overeenstemmen* met de uit onze formule *berekende* waarden van $\beta - \beta_0$.

Opmerking. Wij zagen dat de gevonden waarden van β_g uit den onverzadigden gastoestand (§ 17) bij waarden van $m > 1$ alle *te groot* werden gevonden; bij waarden van $m < 1$ alle *te klein*, d.w.z. grooter of kleiner dan de uit onze formules berekende waarden van β_g of β_k. Ook in het coëxistentiegebied ($m < 1$) vonden wij waarden voor β_g, welke alle te klein zijn, ja zelfs negatief, derhalve onmogelijk. Nu kunnen de te kleine waarden gemakkelijk verklaard worden òf door associatie in den damp bij lage temperaturen, òf door een foutieve wijze van berekening van ϱ_2 uit de wet van Boyle (zie boven). Maar de te groote waarden van β_g bij $m > 1$ kunnen daardoor *niet* worden verklaard.

Opvallend is het nu echter, dat die te groote waarden van β_g bij $m > 1$, gecombineerd met de *vloeistof*waarden bij $m < 1$, tamelijk goed schijnen te gehoorzamen aan de betrekking

$$\beta = 0{,}4\sqrt{m},$$

gelijk uit de onderstaande tabel blijkt.

$m =$	1.95 1.43 1.13 1.04 1.01	0.98 0.94 0.91 0.88 0.81 0.74 0.65 0.60
$\sqrt{m} =$	1.40 1.20 1.06 1.02 1.005	0.99 0.97 0.95[4] 0.94 0.90 0.86 0.80[6] 0.77[5]
$0.4\sqrt{m} =$	0.56 0.48 0.42 0.41 0.40	0.40 0.39 0.38 0.38 0.36 0.34 0.32 0.31
β gev.	0.55 0.51 0.45 0.43 0.42	0.39 0.37 0.37 0.36 0.35 0.34 0.33 0.32[5]

De waarden links van de streep zouden een iets grooteren factor, nl. 0,42, kunnen verdragen; die rechts van de streep (de vloeistofwaarden) een iets kleineren factor, bv. 0,39.

Toch kan deze betrekking om verschillende redenen moeilijk bevredigen. Ten eerste wijl de formule $\beta = 0{,}4\sqrt{m}$ voor grootere waarden van m te groote waarden van β_g zou leveren; het is tenminste niet denkbaar dat de vergrooting van b_g met de temperatuur onbeperkt zal doorgaan. Maar ten tweede zou door deze beschouwing de veranderlijkheid met v geheel worden opgeheven, en slechts afhankelijkheid van T worden aangenomen. Het zou dan geheel onverschillig zijn of men b bij groote dan wel bij zeer kleine volumina beschouwde. Dat dit echter onmogelijk is, ziet men terstond in, wanneer men bedenkt dat alleen door de aanname $b = f(v)$ behoorlijk $s < 3$, $s > {}^8/_3$ en $f' > 4$ wordt! Alleen bij „ideale" stoffen, d.w.z. bij het absolute nulpunt, kan b onafhankelijk van het volume zijn.

Nog andere betrekkingen zouden kunnen worden opgesteld, o.a. tusschen de gevonden waarden van β, $n - \beta$ en m [1]), maar deze kunnen ook weder op toeval berusten. Wij zullen er dus niet langer bij stilstaan.

19. *De karakteristieke functie.*

Het is bekend dat bij „gewone" stoffen de waarde der z.g. „karakteristieke" functie φ, d.w.z.

$$\varphi = \frac{f-1}{f_k-1}\,\frac{\varepsilon}{d_1 d_2},$$

waarin $f = \frac{m}{\varepsilon}\,\frac{d\varepsilon_{coëx.}}{dm}$, niet konstant $= 1$ is — zooals het geval zou moeten wezen, wanneer a of b òf niet, òf slechts lineair van T zouden afhangen — maar bij dalende m toeneemt van 1 tot ongeveer 1,4 bij $m = 0{,}6$, met ongeveer 1,5 als vermoedelijke limietwaarde als m tot 0 nadert. Zie v. d. Waals, en ook mijne Verhandeling in

[1]) Schrijven wij b.v. in het coëxistentiegebied bij de verschillende waarden van m de correspondeerende waarden van n en $n - \beta$ op, dan blijkt $\frac{\triangle\beta}{\triangle(n-\beta)}\,m$ ongeveer konstant te zijn, nl. $\pm 0{,}23$.

het Verslag van 11 April 1912, p. 1238—1239, waarbij bleek dat in de nabijheid van het kritische punt $\varphi = 1 + 6{,}8\,(1 - m)$ kan gesteld worden (l.c. p. 1240).

Daarvoor is echter noodig dat òf $\frac{\partial^2}{\partial m^2}\left(\frac{a}{a_k}\right)_k = 6{,}8$, òf $\frac{\partial^2}{\partial m^2}\left(\frac{b}{b_k}\right)_k = -6{,}5$ zij. (Zie Verslag van 9 Mei 1913, p. 1445 en 1447).

Het is nu zeker interessant eens na te gaan hoe het hiermede gesteld is bij een stof als Argon, waar γ_k niet 0,9, maar 0,75 is.

Ter berekening der waarden van f moest ik gebruik maken van de door Crommelin opgestelde, reeds boven (§ 18) behandelde interpolatieformule van Rankine—Bose. Deze geeft wel voor f_k de veel te lage waarde 5,628 in pl. v. 6, maar daar ook de volgende waarden van f wellicht in dezelfde mate te klein zullen uitvallen, zoo is er kans dat de waarde der verhouding $(f - 1) : (f_k - 1)$ niet al te zeer van de werkelijkheid zal verschillen. Wij vinden dan het volgende.

T	m	ε	$d_1\,d_2$	$\frac{\varepsilon}{d_1\,d_2}$	f	$\frac{f-1}{f_k-1}$	φ
150.65	1	1	1	1	5.628	1	1
147.92	0.9819	0.8947	0.8103	1.104	5.696	1.015	1.12
141.55	0.9396	0.6964	0.6311	1.104	5.869	1.052	1.16
137.58	0.9132	0.5890	0.5529	1.065	5.987	1.078	1.15
132.89	0.8821	0.4757	0.4609	1.032	6.137	1.110	1.15
122.33	0.8120	0.2832	0.4742	1.033	6.534	1.196	1.24
111.86	0.7425	0.1549	0.1618	0.957	7.047	1.307	1.25
97.70	0.6485	0.0552	0.0685	0.805	8.080	1.530	1.23
89.94	0.5970	0.0274	0.0391	0.702	8.945	1.717	1.21

Opvallend is het zeker, dat uit de gevonden waarden van φ zou volgen dat ook hier $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial m}\right)_k$ ongeveer -7 zoude zijn, evenals bij gewone stoffen als Fluorbenzol b.v. (zie boven). Want $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial m}\right) = -\frac{0{,}120}{0{,}0181} = -6{,}63$ (tegen $-6{,}8$ bij C_6H_5F). Maar met zekerheid is dienaangaande weinig te zeggen, daar wij over te weinig waarnemingen in de onmiddellijke nabijheid van T_k beschikken.

De limietwaarde bij $m = 0{,}6$ is thans evenwel veel lager, en wel ongeveer 1,23 tegen 1,41 bij gewone stoffen. Nu is bij C_6H_5F de waarde van $\gamma_k = 0{,}95$; derhalve is $b_k : b_0 = 2\gamma_k = 1{,}90$, en $(b_g : b_0)_k = 1{,}90 \times 1{,}06 = 2{,}01$, terwijl $\sqrt{2{,}01} = 1{,}42$ is. Verder is bij Argon $\gamma_k = 0{,}75$, dus $b_k : b_0 = 1{,}50$, en $(b_g : b_0)_k = 1{,}49 \times 1{,}018$ (Zie II, p. 897—898) $= 1{,}516$, terwijl $\sqrt{1{,}516} = 1{,}231$ is.

Hieruit volgt, dat met groote nauwkeurigheid voor de *limietwaarde bij lage temperatuur der karakteristieke functie* φ kan geschreven worden :

$$\varphi_0 = \sqrt{(b_g : b_0)_k} = \sqrt{2\gamma'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Alweder is dus *alleen* bij „*ideale*" stoffen ($b =$ konst.) $\varphi_0 = 1$, en derhalve φ voortdurend $= 1$ vanaf T_k (alsdan $= 0$) tot aan het absolute nulpunt. Maar bij alle andere stoffen zal de waarde van φ toenemen van 1 tot een limietwaarde, welke van de mate van veranderlijkheid van b zal afhangen.

Daar volgens (36) $(b_g - b_0)_k : b_0 = 2\gamma' - 1 = 0{,}041 \sqrt{T_k}$ is (zie III, § 15), zoo is dus ook :

$$\varphi_0 = \sqrt{1 + 0{,}04 \sqrt{T_k}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41a)$$

Wij zullen hierop thans niet verder ingaan, ons voorbehoudende daarop later terug te komen.

Ten slotte willen wij nog even herhalen wat wij reeds in I, p. 805 hebben opgemerkt, dat nl. de temperatuur-afhankelijkheid bij extreem lage temperaturen, waar zich de afwijkingen van de *aequipartitiewet* doen gevoelen, een wijziging zal ondergaan. Maar ook hierop gaan wij niet verder in, en vermelden alleen dat bij *Argon* de afwijkingen van genoemde wet zelfs bij 90° absoluut (de laagste temperatuur waarbij waarnemingen zijn geschied) nog geheel binnen de waarnemingsfouten vallen. Trouwens bij die *uiterst* lage temperaturen zullen wel alle stoffen in den *vasten* toestand zijn overgegaan, en deze toestand wordt door andere wetten beheerscht dan de vloeibare en gasvormige toestand, waarop onze beschouwingen uitsluitend van toepassing zijn.

20. *Besluit.* Hoewel er nog heel wat vragen te beantwoorden zijn, en er nog vele moeilijkheden zijn overgebleven, kan men op grond van al het voorgaande wellicht reeds dit besluiten :

1°. De grootheid a der VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking schijnt binnen zeer wijde grenzen niet meer van de dichtheid afhankelijk te zijn, zoodat de moleculaire attractie door a/v^2 kan worden

voorgesteld, zoowel in den gasvormigen als in den vloeibaren toestand [1])

2°. Of de grootheid a ook van de temperatuur onafhankelijk is, kan nog niet met volkomen zekerheid worden verklaard. Immers zooals ik in mijne Verhandelingen in deze Verslagen van 11 April 1912 (p. 1229—1245) en vooral van 25 April 1913 (p. 1433—1449) uitvoerig meen te hebben uiteengezet, is voor de verklaring van den gang der karakteristieke functie φ (zie § 19) de aanname van een *groote* waarde òf van $\left(\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}\right)_k$, òf van $-\left(\frac{\partial^2 b}{\partial t^2}\right)_k$ (zie p. 1445—1447 l.c.) noodzakelijk. En aangezien volgens het bovenstaande b_g wel veranderlijk is met de temperatuur, maar waarschijnlijk niet zoo sterk dat $-\left(\frac{\partial^2 b}{\partial t^2}\right)_k$ de vereischte waarde verkrijgt, zoo zou behalve b wellicht ook a nog van de temperatuur kunnen afhangen. Zekerheid hieromtrent kan alleen een afzonderlijk onderzoek verschaffen.

3°. De grootheid b hangt af èn van v, èn van T. De wijze waarop b van v afhangt -- welke uitgedrukt wordt door een formule van den vorm (zie II, p. 893 e. v., III, p. 1093, formule (29)]

$$\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^n = 1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^n,$$

waarin $x = (b-b_0) : (v-v_0)$ is, en n afhangt van de grootheid γ, welke met $b_g : b_0$ in verband staat — doet vermoeden dat de veranderlijkheid van b toch misschien in hoofdzaak een *werkelijke* verandering is, veroorzaakt door de werking van den druk $p + a/v^2$ èn van de temperatuur; op *analoge* wijze als VAN DER WAALS zich die heeft gedacht bij de opstelling zijner „toestandsvergelijking van het molecuul", waarmede bovenstaande uitdrukking groote overeenkomst vertoont [verg. ook II, p. 891—892 (13 Maart 1914)]. Vooral ook ten opzichte der temperatuurafhankelijkheid, nl. [in III, p. 1097—1099, formules (35) tot (36)]

$$\frac{b_g-b_0}{b_0} = 2\gamma'-1 = 0{,}04\sqrt{T},$$

is deze overeenstemming opmerkelijk. Maar terwijl bij VAN DER WAALS de beide exponenten n verschillend zijn, zijn deze bij ons *gelijk* — èn afhankelijk van γ, d. w. z. van T, zoodat n varieeren kan van $5^1/_4$ (bij $\gamma = 1$) tot ∞ (bij $\gamma = {}^1/_2$, d. w. z. $T = 0$), zooals in II, p. 897 is uiteengezet.

4°. Het schijnt niet noodig te zijn de verandering van b aan „schijnassociatie" toe te schrijven. Men zou nl. kunnen aannemen

[1]) Zie ook de conclusies van een stuk van TYRER in de zoo juist verschenen aflevering van het Zeitschr. f. Ph. Ch. (87, Heft 2) op p. 195.

dat de complexe moleculen een ander volume bezitten dan de enkelvoudige, en daaruit — volgens de bekende thermodynamische betrekkingen, welke den graad van complexiteit als functie van v en T aangeven — een betrekking $b = f(v)$ berekenen. Daarbij komt dan echter bij RT nog een factor, welke van den associatiegraad afhangt.

Wat VAN DER WAALS zich op p. 1076 van zijn Verhandeling in de Verslagen van 25 Januari 1913 (verschenen 13 Maart) in dien zin heeft voorgesteld, was toen echter reeds door mij uitvoerig behandeld in een reeks van vier stukken, 1911—1912 door mij te *Clarens* geschreven. (Over de veranderlijkheid van b etc.; zie Verslagen van 13 Oct., 9 Nov. en 8 Dec. 1911 en 16 Jan. 1912). Dat men op die manier een heel eind kan komen, kan uit deze Verhandelingen genoegzaam blijken. Dat zich hierbij bezwaren voordoen van den zelfden aard als VAN DER WAALS op p. 1076 onderaan (l c.) te berde brengt, is aan het eind der 4de Verhandeling (p. 782 e.v.) eveneens gebleken.

In elk geval is het een soort van verlichting, dat volgens al het bovenstaande de aanname van schijnassociatie niet absoluut noodwendig schijnt. Immers de verandering van b met v en T kan zeer goed door andere invloeden worden verklaard.

5°. Dat b_l gaandeweg afneemt met de temperatuur, zóó dat bij $T = 0$ b_g met b_0 zou samenvallen, en dus de veranderlijkheid van b geheel zou zijn opgeheven — waardoor bij het naderen van het absolute nulpunt hoe langer hoe meer tot de *ideale* toestandsvergelijking met konstante b wordt genaderd — dit wijst op de onhoudbaarheid der kinetische aanname, dat bij *zeer groot* volume (immers b_g heeft slechts op *groote* volumina betrekking), d.w.z. in *idealen gastoestand*, $b_g = 4b_0$ zou zijn. Want dan zou ook, volgens de bekende kinetische afleiding, *bij de laagste temperaturen* nog $b_g = 4b_0$ zijn. Terwijl het duidelijk is gebleken dat b_g bij lage temperatuur hoe langer hoe meer tot b_0 nadert. Zie zeer speciaal III, p. 1097, formule (35) en de daaronder staande welsprekende tabel.

6°. Zoo zou dan toch bewaarheid worden wat ik schreef in I, pag. 793 onder, tot 794 boven (Verslag van 13 Februari 1914), dat nl. in $v-b$ de grootheid b steeds betrekking heeft op het *werkelijke* volume der moleculen m, en *niet* $= 4m$ is, zooals de kinetische theorie zou doen gelooven. En hiermede zou dan ook van zelf het bezwaar verdwenen zijn, waarop ik in II, p. 886 (onder) tot 887 (boven) met nadruk wees.

Het wordt dus hoe langer hoe waarschijnlijker dat de z.g. *schijnverkleining* van b *niet bestaat*, en er alleen een *werkelijke* verkleining overblijft, welke door een formule van de gedaante (29) wordt voor-

gesteld, wat de afhankelijkheid van v, en door een formule van de gedaante (36), wat de afhankelijkheid van T betreft.

Waarom de vroegere kinetische aanname $b_g = 4m$ werkelijk een *fictie is, en welke omstandigheid men hierbij over het hoofd heeft gezien* — dit zal ik in een *afzonderlijke* Verhandeling aantoonen.

Het zal dan duidelijk geworden zijn dat alleen $v—m$, en niet $v—4m$ den thermischen druk bepaalt — wat reeds waarschijnlijk wordt wanneer men zich de kinetische energie der bewegende moleculen in het omringende medium gelijkmatig opgenomen denkt (zie p. 793—794 van I, reeds boven geciteerd).

7°. Het geheele thermische gedrag van een stof hangt derhalve in laatste instantie niet *alleen* af van de beide grootheden a en b, waardoor de kritische grootheden bepaald worden, welke op hun beurt de Wet der Overeenstemmende Toestanden beheerschen — in dier voege dat alle stoffen zich overstemmend gedragen, wanneer men deze slechts bij gelijke veelvouden of onderdeelen van hun kritische temperatuur en kritischen druk beschouwt — maar *ook* (en hierdoor worden de *afwijkingen* van genoemde Wet beheerscht) door de *absolute* hoogte der temperatuur, waarbij men de stof beschouwt. Overeenkomstig (36) toch doorloopt elke stof de verschillende typen — gekarakteriseerd door de veranderlijke verhouding $b_g : b_0$, vanaf het type der „gewone" stoffen waar $b_g : b_0$ ongeveer 1,8 is ($\gamma = 0{,}9$), tot het type der „ideale" stoffen, waar $b_g = b_0$ is ($\gamma = {}^1/_2$) — wanneer men van de gewone temperaturen afdaalt naar het absolute nulpunt (zie de tabellen in I, pag. 804, en III, p. 1097).

De *individualiteit* der verschillende stoffen, welke zij binnen het gebied van de Wet der Overeenstemmende Toestanden nog blijven behouden, wordt derhalve geheel beheerscht door de *werkelijke* hoogte der (absolute) temperatuur.

Waterstof bij 323° absoluut ($T = 10\ T_k$) zal b.v. in *hoofdzaak* (Wet der O. T.) hetzelfde gedrag vertoonen als Helium bij 52° absoluut (T eveneens $= 10\ T_k$) — maar H_2 zal bij die hoogere temperatuur een waarde van ongeveer 1,7 vertoonen voor de verhouding $b_g : b_0$, terwijl *He* bij dezelfde „overeenstemmende" temperatuur een waarde van ongeveer 1,2 voor die verhouding vertoont.

Bij Waterstof en Helium zal men bij hunne kritische temperatuur voor $v_k : b_k$ vinden circa 2,7, terwijl men bij een gewone stof bij hare kritische temperatuur $vk : b_k = 2{,}1$ vindt. Enz. Enz.

En hiermede kunnen wij voorloopig volstaan. Later hoop ik terug te komen op eenige *afzonderlijke* problemen, die nog op een oplossing wachten. Ik noem de temperatuur-afhankelijkheid van f (zie I, p. 796); de richtingsverandering der „rechte" middellijn vanaf T_k

tot aan zeer lage temperaturen (III, p. 1096—1097); de vorm der dampdrukvergelijking $p = f(T)$; de afhankelijkheid van de dichtheden van vloeistof en damp van de temperatuur (in verband met het vraagstuk der richting van de rechte middellijn); en eindelijk het verloop van de karakteristieke functie in hare afhankelijkheid van T.

Maar vóór alles zal in een volgende Verhandeling de onder 6° der Conclusies vermelde omstandigheid worden toegelicht, dat b_g onmogelijk $= 4m$ kan zijn.

Fontanivent sur Clarens, April 1914.

Physiologie. De Heer Hamburger biedt eene mededeeling aan van Dr. E. Laqueur getiteld: „*Over den levensduur van geïsoleerde zoogdier-organen met automatische funktie.*"

(Mede aangeboden door den Heer Pekelharing).

Bij het bestudeeren van de bewegingen van geëxstirpeerde stukjes darm, viel mij het volgende feit op: een darm, die onder zuurstoftoevoer bij ± 37° zich gedurende 9 uur in Tyrode-oplossing gecontraheerd had en hierop 's nachts bij kamertemperatuur aan zich zelf was overgelaten, begon den volgenden morgen na verwarming en hernieuwden zuurstof-toevoer opnieuw te bewegen. Hoe vaak dergelijke proeven met stukjes darm — gelijk door Magnus aangegeven is — door verschillende onderzoekers ook gedaan zijn, toch schijnt de mogelijkheid om den darm zoo lang in het leven te houden, niet bekend te zijn.

Bij nader onderzoek blijkt echter, dat de automatische bewegingen van dergelijke stukjes darm nog veel langer dan één dag en één nacht blijven bestaan. De langste tot nu toe door mij geobserveerde tijd is meer dan 3 *weken*. Nog 21 dagen na den dood van het individu kon men bewegingen van het stukje darm waarnemen. Deze tijd overtreft wel alles wat tot nu toe in dit opzicht over automatisch werkende zoogdier-organen bekend is.

Men vergelijke hiermede bijv. hoelang na den dood van het individu het hart nog tot contractie kan worden gebracht. Het hart toch is, voor zoover mij bekend, het eenige orgaan met automatie, waarmede men vooralsnog proeven in deze richting heeft genomen. Zoo vond Kuliabko bij konijnen, dat, wanneer het hart, nadat het 44 uur na den dood in een ijskast bewaard was, met Locke's-oplossing doorstroomd werd, opnieuw contracties optraden. Het hart

klopte dan soms verscheidene uren achtereen; bepaalde deelen van het hart, zouden zelfs den 3den, 5den en 7den dag na den dood nog kloppen. Het is bekend, dat, wanneer bij de obductie lucht in de borstholte kan binnen dringen, spontane contracties van het rechter atrium — het *ultimum moriens Halleri* of beter *Galeni* — kunnen optreden. Vulpian geeft aan, dat hij deze contracties bij den hond tot $93^1/_2$ uur na den dood heeft waargenomen. Rousseau beweert, dat hij bij een terechtgestelde vrouw deze bewegingen 29 uur na den dood gezien heeft.

Men heeft het hart van den mensch na den dood ook zelfstandig laten contraheeren. Dit is bij volwassenen nooit gelukt, wanneer het individu langer dan 11 uur dood was. (H. E. Hering).

Bij een kind kon men dit 20 uur na den dood nog bereiken, bij een aap zelfs 53 uur na den dood. (Kuliabko, Hering) [1]).

In den laatsten tijd hebben Carrel en Ingebrigtsen medegedeeld, dat sommige weefsels zeer langen tijd na den dood van het individu in het leven kunnen gehouden worden: de weefsels konden zich onder deze omstandigheden zelfs nog verder ontwikkelen. Deze proeven zijn echter eensdeels genomen met zeer kleine stukjes van betrekkelijk weinig gedifferentieerde weefsels: dit geldt bijv. voor de spiercellen van het embryonale kippenhart, die 104 dagen na den dood van het individu nog contraheerden. (Carrel). Anderdeels heeft men hier te maken met gedeelten van organen, (been en huid), bij welke men niet gemakkelijk kan nagaan of de cellen nog leven. Om dit uit te maken moet men de „overlevende" weefsels op een ander dier transplanteeren. Hierbij moet men dan in aanmerking nemen, dat deze weefsels hun zelfstandigheid definitief verloren konden hebben: slechts met behulp van de normale weefsels van het dier, waarop ze getransplanteerd waren, hadden zij het leven teruggevonden.

Bij de hier te bespreken proeven over de bewegingen van geïsoleerde darmen weet men door onderzoekingen van Magnus, dat automatie slechts dan optreedt, wanneer behalve de spiercel ook het zenuwstelsel van den *Auerbachschen* plexus nog functioneeren kan. Men heeft hier dus met een gecompliceerd verschijnsel te doen.

Darmen langer dan gewoonlijk (± 12 uur) in 't leven te houden, gelukt alleen dan, wanneer tusschen de tijden van actieve werkzaamheid van den darm lange rustpoozen van inactiviteit worden ingeschakeld. Dit kan, zooals bekend is, gemakkelijk gebeuren door verlaging van de temperatuur. Bij lichaamstemperatuur werkt, sit venia verbo, de geïsoleerde darm zich binnen 10—14 uur dood.

Om verschillende redenen werden voornamelijk darmen van kleine

[1]) Zie de overzichten door O. Langendorff in Ergebnisse der Physiologie 1903 en 1905.

dieren, muis, cavia, konijn gebruikt. Bij de hiergevolgde methode blijven de organen des te langer in leven naarmate zij dunner zijn. Eigenlijk is deze methode zeer primitief. In den darmwand is geen circulatie meer en de stofwisseling is dus alleen beperkt tot de diffusie door de geheele dikte der wanden. Tot nu toe heb ik bij mijn proeven in *tyrode-oplossing*, een milieu dat voor darm-experimenten bijzonder geschikt is, den darm nooit langer dan 5 dagen in het leven kunnen houden. Stukken darm, die in de oplossing, waarin ze direct na de exstirpatie gelegd waren, hun bewegingen verloren hadden, begonnen, wanneer de oplossing ververscht werd, weer te bewegen. Dit feit is gemakkelijk te verklaren.

Door experimenten van medewerkers van MAGNUS, van WEINLAND en NEUKIRCH, weten we immers, dat, wanneer een darm zich in een vloeibaar milieu bevindt, stoffen ontstaan, die den darm prikkelen. Dat de opeenhooping van deze prikkelende stoffen naast de gewone afvalproducten en naast de juist bij darmproeven onvermijdelijke bacteriëele ontledingsproducten ten slotte schadelijk werken, is wel te begrijpen.

Houdt men de temperatuur gedurende de inactiviteit van de stukken darm bijzonder laag (± 3°), dan blijft de darm langer in leven, dan wanneer de temperatuur slechts weinig (13°—17°) onder de grens ligt, waarbij nog zichtbare activiteit te constateeren valt. Stukken van cavia-darm in tyrodeoplossing van 15° waren den 3^{den} tot 4^{den} dag reeds dood.

Was de temperatuur van de tyrode-oplossing ± 3° dan stierf de darm pas den 5^{den} dag.

Om den darm nog langer in het leven te houden, is een medium noodig dat, meer dan de tyrode-oplossing, met de normale lichaamsvochten overeenkomt. Met dat doel nam ik *paardeserum*,[1]) daar bij de gebruikte kleine dieren het serum van het dier zelf niet in voldoende hoeveelheid te krijgen was.

Aangezien door de vloeistof, waarin de darm zich bevindt zuurstof moet borrelen, ontstaat, wanneer men in plaats van tyrode-oplossing serum neemt, een groote hoeveelheid schuim. Dit kan men echter vermijden door op het serum een zeer dun laagje boomolie te schenken. Dat serum een beter medium zou zijn dan zoutoplossing, kon na veelvuldige ervaringen aan het overlevende hart opgedaan, als waarschijnlijk aangenomen worden. (WHITE, HOWELL, GREEN,

---

[1]) Paarde-serum is op de door HAMBURGER beschreven en in zijn laboratorium dikwijls gebruikte manier te verkrijgen. Collega's DE HAAN en OUWELEEN dank ik ook hier voor de bereidwilligheid, waarmee zij mij steeds van paarde-serum voorzagen.

WALDEN aan harten van warmbloedige dieren, GUTHRIE en PIKE aan zoogdierharten [1])

Weliswaar zijn er gevallen medegedeeld, waarbij een kikkerhart, dat in schapenserum niet meer klopte en mechanisch niet meer te prikkelen was door RINGER-oplossing weer tot contractie gebracht werd (WALDEN). Toch is 't natuurlijk niet uitgesloten, dat in deze gevallen het vreemdsoortige serum langzamerhand giftig gewerkt heeft. Ik zal daarom bij mijn proeven ook in 't midden laten, of de tijd gedurende welken de darm blijft leven niet nog langer zou worden, indien men in plaats van paardeserum, gelijksoortig serum, zoo mogelijk van hetzelfde individu, gebruikte.

In de proeven van INGEBRIGTSEN met weefsel-culturen in autohomo- en heterogeen serum, is de betrekkelijke meerderwaardigheid van het autogene serum boven het serum van gelijksoortige individuen en van deze beide sera boven vreemdsoortige sera gebleken. Stellig heeft INGEBRIGTSEN geen *paarde*-serum gebruikt: dit schijnt een bijzonder indifferent medium te zijn. Dat dit serum voor den darm een veel beter medium is dan tyrode-oplossing is uit talrijke proeven gebleken. Zoo was b.v. een darm van een cavia, in tyrode-oplossing bewaard, na 5 dagen dood; in paarde-serum bewaard bewoog een ander stuk van denzelfden darm nog na 21 dagen.

De proeven waren op de volgende wijze ingericht.

Het dier, b.v. een cavia wordt door decapitatie gedood.

± 20 c.m. achter de maag wordt een stuk dunne darm ter lengte van ± 40 c.m. uitgeknipt en in Tyrode-oplossing in acht 4—6 c.m. lange stukjes (*a*—*h*) gesneden. Hiervan worden 4 stukken (*a*, *b*, *e*, *f*) in Tyrode oplossing, 4 andere stukken (*c*, *d*, *g*, *h*) in paarde-serum gebracht.

Door de 8 glazen wordt zuurstof gevoerd. De stukken *a*, *e*, *c*, *g*, worden met een schrijftoestel aan een kymographion verbonden. (Methode van MAGNUS).

Bij *c* en *g* wordt boomolie gevoegd. Nadat de bewegingen van deze 4 stukken bij ± 37° geregistreerd waren, worden ze langzaam afgekoeld. Hierop wordt de zuurstofstroom afgesloten. De glazen *a*, *e*, en de reserve proeven *b*, *f*, blijven bij kamertemperatuur (± 15°), de glazen *c*, *g*, en de reserveproeven *d*, *h*, worden in een temperatuur van ± 3° gebracht. De stukken ${}^{a}T_{15}$, ${}^{e}T_{3}$, ${}^{c}S_{15}$, en ${}^{g}S_{3}$ [2]) blijven met het schrijftoestel verbonden of worden daarmee verplaatst.

Den derden dag na den dood van de cavia worden de stukken *a*, *e*, *c* en *g*, terwijl zuurstof doorgevoerd wordt, met het kymographion verbonden en langzaam tot 40° verwarmd. Alle stukken bewegen, maar slechter dan de eerste maal, behalve ${}^{g}S_{3}$, waarvan de bewegingen grooter geworden zijn. De vloeistof in alle 8 glazen wordt na het afkoelen verversch, en met zuurstof verzadigd, evenals den 1sten dag. Den 6den dag wordt alles verwarmd, enz. evenals den 3den dag. Stuk ${}^{a}T_{15}$ beweegt nu niet meer; ook niet na ververschen van de Tyrode-oplossing.

[1]) Zie het overzicht door R. TIGERSTEDT in „Ergebnisse der Physiologie 1912".

[2]) T = Tyrodeopl., S = Serum, de getallen 15 en 3 = temperatuurgraden.

Het reservestuk ${}^{b}T_{15}$ vertoont evenmin bewegingen: *dus in Tyrode-oplossing bij* ± 15° sterft de darm vóór den 4den dag. De drie andere stukken ${}^{e}T_{3}$, ${}^{c}S_{15}$, ${}^{g}S_{3}$ bewegen nog, de eerste twee weer slechter dan de vorige maal. Den 6den dag wordt weer alles verwarmd enz. Stuk ${}^{e}T_{3}$ beweegt niet meer, ook niet na ververschen van de Tyrodeopl.. Evenmin beweegt het reservestuk ${}^{f}T_{3}$: *dus in Tyrode-opl. bij* ± 3° *dood vóór den* 6den *dag*. Stuk ${}^{c}S_{15}$ ook geene bewegingen. Daarentegen beweegt het reseservestuk ${}^{d}S_{15}$ nog. Bewegingen van ${}^{g}S_{3}$ zijn nog grooter en hebben dezelfde frequentie als vroeger. Hernieuwing van de drie vloeistoffen, enz. Den 8sten dag vertoont alleen stuk ${}^{g}S_{3}$ goede bewegingen; *dus in paardeserum dood vóór den* 8sten *dag.*

Den 10, 13, 15, 17, 20, 22sten dag vertoont ${}^{g}S_{2}$ goede bewegingen, die nu klein geworden zijn. Den 25sten dag geen bewegingen. Het reservestuk ${}^{h}S_{3}$ heeft den laatsten keer, den 22sten dag, versch serum gekregen en wordt den 27sten dag het eerst aan het kymographion gebracht. Het toont geen bewegingen, alleen tonusverlaging bij de verwarming. *Dus in paardeserum bij* 3° *dood na den* 22sten *en vóór den* 25sten *dag.*

Ook een darm van een *mensch*, kan men betrekkelijk lang in het leven houden. Zoo vertoonde een stuk colon, door operatie verkregen, na 36 uur nog bewegingen. Ja, zelfs een appendix schreef in paardeserum na 6 dagen nog geen rechte lijn op het Kymographion. Er waren nog duidelijk kleine contracties, die ophielden, toen de darm tot 25° was afgekoeld. Ten slotte kan ik nog vermelden, dat een *vas deferens* van een mensch nog na 30 uur in tyrode-oplossing leefde.

Samenvatting.

Geïsoleerde stukken darm van zoogdieren kan men langen tijd in het leven houden, veel langer dan tot nu toe voor andere automatische zoogdierorganen bekend is. Hiertoe moet het medium, waarin de stukken darm zich bevinden, van tijd tot tijd ververscht worden en vooral moet de temperatuur van de oplossingen laag zijn.

In Tyrode-oplossing zijn de stukken darm bij 15° na 3 dagen, bij ± 3° na ± 5 dagen dood, *in paardeserum* bij 15° na ± 7 dagen; bij ± 3° na meer dan 21 dagen dood.

Ook stukken menschendarm vertoonden, nadat zij 6 dagen in paardeserum bij ± 14° gelegen hadden, nog teekenen van leven.

Groningen, April 1914. *Physiologisch Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van de Heeren L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „*Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen.*" II.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

Bij de voortzetting der in onze eerste mededeeling over dit onderwerp [1]) besproken proefnemingen zijn wij op een tweetal waarnemingen gestuit, welke ons den sleutel tot oplossing van het vraagstuk verschaft hebben. Ten eerste werd gevonden, dat, als men verzadigden waterdamp over gelatine, die bij dezelfde temperatuur in water opgezwollen is, leidt, het gewicht der gelatine niet verandert; ten tweede bleek, dat het bedrag der afname bij de proeven, verricht op de vroeger beschreven wijze — in exsiccatoren volgens VAN BEMMELEN — afhankelijk was van de grootte van den exsiccator, en bovendien, dat bij die manier van experimenteeren ook zuiver water een gewichtsverlies ondervond. Deze vondsten hebben ons gevoerd tot de volgende opvatting van het verschijnsel van VON SCHROEDER:

1°. de in waterdamp bereikte toestand is *geen* evenwicht; al neemt de opgenomen hoeveelheid water ook in dagen niet merkbaar meer toe, toch moet men aannemen, dat er nog steeds een uiterst langzame opname plaats vindt, ten minste, indien de proef op de straks te beschrijven exacte wijze ingericht wordt. Het kan echter jaren duren, voordat het werkelijk evenwicht — dat in vloeibaar water binnen enkele dagen intreedt — bereikt wordt. Het zgn. dampevenwicht is dus slechts een „valsch evenwicht".

2°. de lijn, die het verband tusschen watergehalte en dampspanning aangeeft, loopt vanaf het punt, dat het dampevenwicht voorstelt, nagenoeg horizontaal, als we de spanning als ordinaat, het gehalte als abscis uitzetten.

3°. de waarneming, die vroeger tegen de onder 1°. uitgesproken stelling door VON SCHROEDER, BANCROFT en ook door ons aangevoerd werd, nl. dat het watergehalte van in vloeistof opgezwollen gelatine in damp weder afnam (waaruit geconcludeerd werd, dat het „evenwicht" van twee kanten bereikt werd), berust op een onvoldoende wijze van experimenteeren.

Deze beschouwing geeft, naar het ons voorkomt, een bevredigende verklaring van het geheel der verschijnselen; wij kunnen haar met een groot aantal proeven steunen.

Wij zullen thans allereerst overgaan tot het bewijs van de derde

[1]) Deze Verslagen **21**, 988 (1912/13).

stelling. Twijfelend aan de juistheid der methode met exsiccatoren, hebben wij proeven op een andere manier genomen. We lieten een stuk gelatine onder water opzwellen, totdat het evenwicht bereikt was, brachten het in een U-buisje, dat van ingeslepen kraanstoppen voorzien was, hingen dit buisje in een thermostaat, en leidden er een stroom met waterdamp verzadigde lucht over. Ten einde de lucht volkomen met waterdamp te verzadigen, lieten wij haar in uiterst fijne belletjes door een viertal buizen met water borrelen, die ook in den thermostaat hingen. Wij overtuigden ons, dat de damp werkelijk verzadigd was, door voor het U-buisje met gelatine een U-buisje met water te plaatsen, en ook dit vóór en na het doorleiden der lucht te wegen.

TABEL I.

Tijd	Gew. U-buis + water	Gew. U-buis + gelatine	
	30.130	30.779	
24 uur	30.127	30.781	Temp. 19°.0
26 „	30.126	30.779	(in thermostaat)
18 „	30.123	30.778	
72 „	30.117	30.780	

In tegenstelling tot onze vòrige proeven vertoonde de gelatine, gelijk men ziet, geen afname van gewicht: zij was en bleef in evenwicht, en er was niet de minste abnormaliteit.

Welke methode, de oude of de nieuwe, is nu het meest betrouwbaar? Het antwoord kan niet twijfelachtig zijn, daar wij er in geslaagd zijn, de oude methode zoodanig te verbeteren, dat zij dezelfde resultaten als de nieuwe geeft.

Vroeger werkten we aldus, dat schaaltjes met gelatine in een SCHEIBLER-exsiccator geplaatst werden, op welks bodem zich water bevond, en die in een kamer van vrijwel constante temperatuur stond. Ten einde de mogelijkheid uit te sluiten, dat het water onder invloed van de zwaartekracht uit de gelatine naar het water op den bodem distilleert, hebben we thans in plaats van het water in den exsiccator te gieten, een schaaltje met water op dezelfde hoogte als dat met gelatine gezet. En, gedachtig aan de in onze eerste mededeeling aangehaalde proeven van FOOTE, hebben wij ook dit schaaltje gewogen, in de verwachting natuurlijk, dat het door de gelatine verloren water hier teruggevonden zou worden. Evenwel

bleek, dat gelatine en water beide gelijkelijk in gewicht afnamen, waarbij er op gewezen zij, dat de exsiccator niet geëvacueerd werd.

TABEL II.

Tijd	Gew. schaal + water	Afname	Gew. schaal + gelatine	Afname	
	47.458		48.391		temp. 22° (kamer).
24 uur	47.238	.220	48.209	.182	
24 „	47.031	.207	48.009	.200	
24 „	46.868	.163	47.863	.146	
48 „	46.567	.301	47.525	.338	

2e proef (drie schaaltjes water).

tijd	gew. n⁰ 1	afname	gew. n⁰ 2	afname	gew. n⁰ 3	afname	
	81.129		64.399		45.888		temp. 22° (kamer).
24 uur	80.868	.261	64.041	.358	45.591	.297	
24 „	80.601	.267	63.709	.332	45.291	.300	

Wij zien hieruit, dat bij deze inrichting der proef een schaaltje water 200 à 300 m.G. per etmaal in gewicht afneemt, en derhalve de proeven, die met gelatine op deze manier genomen zijn, niets bewijzen.

Waar dit water heengaat, is niet zoo gemakkelijk te verklaren. Men zou kunnen meenen, dat het dient, om de geheele ruimte van den exsiccator met damp te verzadigen; evenwel is daartoe een veel kleinere hoeveelheid voldoende, daar 1 L. verzadigde waterdamp van 22° slechts 19 mG. weegt. Temperatuurverschillen zijn ook niet waarschijnlijk, omdat de door ons gevonden veranderingen steeds in één richting zijn, en het niet in te zien is, waarom het water middenin den exsiccator altijd warmer zijn zou dan zijn wanden. Bovendien heerschte in de kamer een betrekkelijk hooge temperatuur [1]), die slechts binnen 0,5° schommelde, en kwamen de schaaltjes er dus na de weging eerder kouder dan warmer in. Ook werd gecontroleerd, of tijdens de weging en de voorbereiding daartoe een gewichtsverlies optrad; dit verlies was echter gemakkelijk — door vlug te werken — kleiner dan 1 mG. te houden. Er blijft nu ter verklaring slechts over, òf dat de waterdamp door het vetlaagje heen, dat zich tusschen

[1]) Behalve in twee seriën van tabel III; daar zijn de verschillen toch even groot

TABEL III.

Kleine exsiccator van FRESENIUS; temp. kamer 22°.

Tijd	gew. schaal 1 + water	afname	gew. schaal 2 + water	afname	
	33.798		21.409		
48 uur	33.745	.053	21.382	0.027	Volume van den
48 „	33.722	.023	21.360	.022	exsiccator: 700 c.c.
	schaal 3 + gelatine		schaal 4 + water		
	31.584		27.566		
24 uur	31.573	.011	27.545	0.21	
24 „	31.561	.012	27.527	.018	
24 „	31.549	.012	27.510	.017	
120 „	31.505	.044	27.471	.039	
	water		water		
	31.621		27.834		
24 uur	31.605	.016	27.819	.015	temp. kamer 14°
24 „	31.585	.020	27.800	.019	
48 „	31.565	.020	27.777	.023	
	gelatine				
	27.764		27.777		
72 uur	27.741	.023	27.759	.018	temp. kamer 16°.5
48 „	27.724	.017	27.739	.020	

Klok in emmer; temp. kamer 22°.

Tijd	gew. weegflesch + gelatine	afname	Tijd	gew. weegflesch + water	afname
	36.116			40.407	
90 uur	36.052	.064	5 uur	40.411	(+.004)
30 „	36.026	.026	48 „	40.250	.161
18 „	36.009	.017	24 „	40.122	.128

exsiccator en deksel bevindt, naar buiten diffundeert, òf dat er aan de aanzienlijke glasoppervlakte van den exsiccator water geadsorbeerd wordt. Dit laatste is wellicht het waarschijnlijkst, daar wij in kleinere exsiccatoren — model FRESENIUS — veel kleinere afnamen vonden, en daar ook gewichtsverlies waargenomen werd bij een nog andere inrichting der proef. Een glazen klok, waarin een weegfleschje met in water opgezwollen gelatine hing, werd gedeeltelijk in een emmer met water geplaatst, zoodanig, dat de gelatine eenige cM. boven het wateroppervlak bleef. Hier kan van diffusie naar buiten geen sprake zijn. Toch is de adsorptie-hypothese niet zonder moeilijkheden; want bij de thans bedoelde proeven werd te voren de exsiccator of de klok met water goed omgespoeld en bevochtigd, zoodat men zou meenen, dat het glasoppervlak geheel met een waterlaagje bedekt was. Wellicht werken de beide laatstgenoemde oorzaken van gewichtsverlies samen.

Wat ook de oorzaak der afname zij, in elk geval volgt uit deze tabel nog eens met zekerheid, dat water en opgezwollen gelatine beide afnemen. Wilden wij dus de waarneming van VON SCHROEDER werkelijk bevestigen, dan moesten we eerst een inrichting hebben, waarbij water alleen geen verlies ondervond.

Hoe moeilijk het is op de statische methode exacte waarnemingen te doen, illustreert een proefreeks, die ondernomen werd naar aanleiding van de reeds meermalen genoemde mededeeling van FOOTE. In een glazen buis bevonden zich boven elkaar twee kleine buisjes met water, die vooraf gewogen waren. De buis werd met een

TABEL IV.

Tijd	gew. onderste buisje	afname	gew. bovenste buisje	afname	
	22.098		24.000		
48 uur	22.090	.008	23.992	.008	temp. 18°.0
48 „	22.081	.009	23.980	.012	caoutchouc-stop
			2e proef.		
	22.060		23.923		
48 „	22.051	.009	23.918	.005	id. id.
			3e proef.		
	10.108		36.289		
48 „	10.098	.010	36.244	.045	dichtgesmolten

caoutchoucstop gesloten of ook wel dichtgesmolten, en dan in een thermostaat geplaatst; na twee dagen werd de buis geopend en werden de kleine buisjes snel in weegfleschjes gezet en gewogen.

Weder vonden wij dus overal afname van gewicht, zij het ook eene geringere dan bij de vorige proeven. Waar het hier zooveel kleinere bedragen geldt, komt, behalve adsorptie aan den glaswand, een andere omstandigheid in aanmerking, die, zooals wij met het straks te beschrijven toestel gevonden hebben, voor verschillen van de orde van enkele m.G. verantwoordelijk zijn kan [1]). De buizen werden n.l. buiten den thermostaat geopend; de buitenwand koelde daarbij een paar graden af, terwijl de binnenbuisjes nog iets warmer bleven. In die enkele oogenblikken kon een kleine hoeveelheid water naar den wand van de groote buis toe distilleeren, en dat kan de reden van het gewichtsverlies zijn.

Om nu de adsorptie buiten te sluiten, zijn wij overgegaan tot de volgende inrichting. Wij lieten een koperen cylindrische doos (afmetingen: doorsnede 7,5 cM., hoogte 7,5 cM., volume 320 c.c.) maken, die gesloten werd met een volkomen passend koperen deksel, dat met schroeven nog steviger kon worden bevestigd. Doos en deksel waren aan de binnenzijde verzilverd. Het toestel werd geheel in een thermostaat, die binnen 0,1° constant gehouden werd, ondergedompeld. Ook in dit toestel begonnen wij met weegfleschjes, die alleen water bevatten; weder moesten wij gewichtsverlies constateeren. Bij deze proeven werd het vat uit den thermostaat genomen en dan snel opengeschroefd, waarna de weegfleschjes met hun stopjes gesloten, uitgenomen en gewogen werden. Plaatste men in het vat een gesloten weegfleschje met water, dan bleef dit constant; bij het uitnemen ontstond tegen den stop een gering aanslag. Klaarblijkelijk vond daarbij een afkoeling plaats, doordat bij het afnemen van het deksel een koudere luchtstroom binnendrong. Om dit zooveel mogelijk te vermijden, hebben wij toen het toestel tamelijk hoog in den thermostaat geplaatst; wanneer het geopend moest worden, lieten we door een hevel het water uit den thermostaat zoover afvloeien, dat het deksel juist boven het wateroppervlak uitkwam. Onderwijl werden de schroeven losgedraaid, om het deksel, zoodra het vrij was, af te kunnen nemen; op deze wijze bleef het geheel tot op het allerlaatste oogenblik op dezelfde temperatuur. De toen verkregen resultaten waren bevredigend (zie tabel V), en wij hebben daarom op deze manier onze proeven met gelatine-water, agar-agar-water en celloïdin-alcohol herhaald.

[1]) Het grootere onderscheid in het bovenste buisje der 3e proef moet klaarblijkelijk aan verwarming tijdens het dichtsmelten toegeschreven worden.

TABEL V.

Temperatuur 19°.0; wegingen elke 24 uur.

	gew. weegflesch 1 + water	afname	gew. weegflesch 2 + water	afname
1e serie water vat *buiten* den thermostaat geopend.	26.045		25.096	
	26.033	.012	25.088	.008
	26.025	.008	25.081	.007
	26.012	.013	25.069	.012
2e serie water vat *in* den thermostaat geopend.	25.772		27.837	
	25.768	.004	27.834	.003
	weegfl. + gelatine			
3e serie gelatine	20.136		De gelatine was gedurende 14 dagen in water bij 19°.0 opgezwollen, en voor de proef met filtreerpapier afgedroogd.	
	20.135	.001		
	20.135	0		
	20.135	0		
	20.123	.002	(na 3 × 24 uur).	
Temperatuur 21°.4.				
4e serie agar-agar	24.575		De agar-agar was gedurende 8 dagen bij dezelfde temperatuur onder water opgezwollen, en afgedroogd als boven.	
	24.580	(+.005)		
	24.582	(+.002)		
	24.581	.001		

Temperatuur 21°.4.

	N°. 1		N°. 2		N°. 3		N°. 4		
5e serie celloïdin-alcohol	12.202		12.122		12.389		11.310		
	12.200	.002	12.108	.014	12.379	.010	11.304	.006	na 42 uur
			12.095	.013	12.370	.009	11.301	.003	„ 74 „
Temperatuur 0°.									
6e serie celloïdin	12.248		12.115		12.397				
	12.255	(+.007)	12.113	.002	12.399	(+.002)			na 61 uur
	12.249	.006	12.109	.004	12.396	.003			„ 30 „
	12.249	0	12.109	0	12.395	.001			„ 24 „

Uit deze proeven leeren we, dat *gelatine, agar-agar en celloïdin, die in vloeistof opgezwollen zijn, in verzadigden damp geen gewichtsverlies ondergaan,* wanneer het experiment zuiver genomen wordt. Wel zijn in het systeem celloïdin-alcohol de uitkomsten niet zoo fraai als in de andere, maar de afname, die met de oude methode 100—200 m.G. bedroeg, is toch tot enkele m.G. teruggebracht; we moeten daarbij in aanmerking nemen, dat de spanning van den alcohol belangrijk grooter is dan die van water. Daarom werd de 6e reeks proeven bij 0° genomen; in overeenstemming met de verwachting waren de resultaten gunstiger dan bij 21,4°.

Aan de door VON SCHROEDER het eerst uitgesproken meening, dat hier strijd met de tweede hoofdwet der thermodynamica bestond, is door de thans meegedeelde proeven elke feitelijke grond ontvallen; de tweede hoofdwet blijft, gelijk men tronwens wel mocht vermoeden, ongerept. Natuurlijk blijft het verschijnsel, dat een aantal stoffen in vloeistof sterker dan in damp opzwellen, bestaan; maar dit kan, naar het ons voorkomt, voldoende verklaard worden door aan te nemen, dat de opname in damp op het laatst uiterst langzaam geschiedt. Wij hebben ook nog nagegaan, of niet volkomen opgezwollen gelatine en celloïdine, in damp geplaatst, wellicht in ons nieuwe toestel wel meer water opnamen en tot het werkelijke evenwicht kwamen. Dit bleek niet het geval; bij gelatine bijv. van deze samenstellingen: 1 gelatine op 26 gewichtsdeelen water; 1 : 24,2; 1 : 18.8; 1 : 15,8; 1 : 6,5, (het „valsche dampevenwicht" is ongeveer 1 : 0,7) werd in 5 dagen geen gewichtverandering geconstateerd [1]). De opname vindt dus zonder twijfel buitengewoon langzaam plaats.

Dit hangt waarschijnlijk samen met het feit, dat de dampspanning van gelatine (en talrijke andere stoffen) reeds als ze nog slechts betrekkelijk weinig water opgenomen hebben, zeer nabij die van zuiver water ligt [2]); de geheele verdere aanzienlijke opname van water heeft dus slechts zeer weinig invloed op de dampspanning. Anders gezegd, het verschil van de dampspanning van zuiver water en van gelatine in „dampevenwicht" is zeer gering, en dientengevolge zal de snelheid van opname door de gelatine ook zeer klein zijn. Dat deze in vloeibaar water toch groot is, is gemakkelijk uit de 50000 keer grootere dichtheid te verklaren.

Wij wenschen nog even op te merken, dat de hier bedoelde bepalingen alle op de statische methode verricht zijn, welker onvolkomenheid wij aangetoond hebben; een zeker oordeel wordt eerst

[1]) Deze proeven werden ook nog op de dynamische methode met U-buizen gedaan, met hetzelfde resultaat.

[2]) KATZ, deze Verslagen **19**, 649 (1910/11).

mogelijk, indien langs dynamischen weg[1]) gewerkt en door heen- en weergaan in dampspanning aangetoond wordt, dat men met een werkelijk evenwicht te doen heeft. De opgegeven waarden voor samenstelling der opgezwollen stoffen in damp van zuiver water zijn nooit werkelijke evenwichten; men behoort de waarde, die in vloeibaar water bereikt wordt, op te geven.[2])

Ietwat anders wordt de verklaring van het verschijnsel, als we de gelatine (celloïdine) niet in zuiver water (alcohol), doch in oplossingen laten opzwellen. Is de opgeloste stof ook vluchtig (voorbeeld: celloïdine-alcohol-water), dan zijn de omstandigheden geheel dezelfde als boven vermeld; maar, indien zij bijv. een zout is, dan wordt de zaak anders. Von Schroeder heeft over deze quaestie al eenige proeven gedaan en vermeldt, dat $^1/_{100000}$-norm. sulfaatoplossing de dampspanning van de gelatine reeds zooveel verlaagt, dat de afname in damp niet meer optreedt, zelfs in opname overgaat. Na de hierboven beschreven resultaten verliest de redeneering van von Schroeder alle kracht; zijn uitkomst moet op toeval berusten.

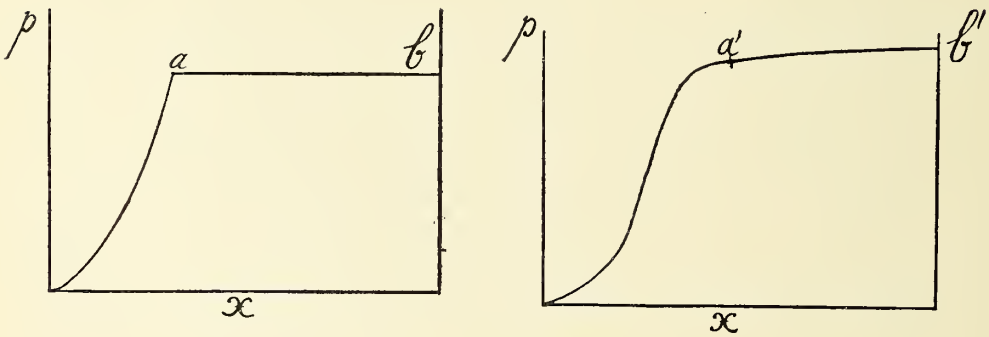
Dat gelatine (celloïdine), die in damp van een zoutoplossing (NaCl in water, resp. $HgCl_2$ in alcohol) opgezwollen is, in de vloeistof gebracht, nog veel meer opneemt, is een feit, dat wij herhaaldelijk geconstateerd hebben; 1 Gr. celloïdine bijv. neemt in een oplossing van 4% sublimaat in alcohol van 96% 1,77 Gr. in gewicht toe, terwijl in damp van alcohol slechts 0,89 Gr. opgenomen wordt, en dus in damp eener oplossing in alcohol nog minder. Het verschil tusschen de zwelling in zuivere vloeistof en in oplossing is hierin gelegen, dat een stof, in damp eener oplossing, nooit iets anders dan oplosmiddel opnemen kan, zoolang de opgeloste stof niet vluchtig is; in de vloeistof zelf geplaatst, neemt zij ook opgeloste stof op. Van gelatine is dit bekend genoeg; wij hebben ons bij de bovenvermelde proef met celloïdine overtuigd, dat ook deze stof niet alleen alcohol, maar ook sublimaat opgenomen had. In *deze* gevallen is het dus om andere redenen duidelijk, dat een in damp opgezwollen stof in de vloeibare phase gebracht, nog meer opnemen moet, en dat de in damp bereikte toestand geen waar evenwicht is.[3]) In den damp gaat

[1]) Of in het boven door ons beschreven toestel.

[2]) Streng genomen moet men niet van zuiver water spreken, maar van een verzadigde oplossing van gelatine enz. in water; de facto is het verschil natuurlijk uiterst gering.

[3]) Verg. de beschouwingen van Tolman, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 307 (1913). Met Tolman hebben wij aangenomen, dat elke stof, hoe weinig ook, eenigszins verdampt; wil men hiermee niet meegaan, dan moet men van een evenwicht spreken, dat ten gevolge van passieve weerstanden anders ligt (Gibbs).

bijv. de celloïdine over in celloïdine + alcohol zoolang, tot de dampspanning dezer phase gelijk is geworden aan die der vloeibare phase: alcohol + $HgCl_2$. Brengt men nu de celloïdinephase onder de vloeistof, dan diffundeert het $HgCl_2$ in de celloïdine, vermindert, om zoo te zeggen, de dampspanning van den daarin aanwezigen alcohol, en veroorzaakt derhalve een verdere opname van alcohol. Stelt men dit in een figuur voor, dan krijgen we in den damp een toestand a; en daarna wordt in de vloeistof de toestand b bereikt langs een exact horizontale lijn; de dampspanning toch blijft absoluut gelijk; alleen de samenstelling der celloïdinephase verandert. a ligt natuurlijk bij een lageren druk dan a' in de figuur, die voor zuiveren alcohol geldt; in deze laatste is $a'b'$ slechts bij benadering horizontaal.



Het is duidelijk, dat in dit geval de meerdere opname in vloeistof samenhangen moet met de oplosbaarheid van het zout in de gelatine of celloïdine. Naarmate het colloïd meer zout opneemt, zal het onderscheid tusschen het damp- en vloeistofevenwicht des te grooter zijn. Het lijkt ons waarschijnlijk, dat een nadere bestudeering hiervan vruchten dragen kan voor de kennis van het gedrag der geleien in verschillende oplossingen. Wij zijn voornemens proeven hierover met celloïdine te beginnen, hetwelk, wat stabiliteit betreft, groote voordeelen boven gelatine heeft, waarmee dergelijke proeven tot nog toe gedaan zijn [1]). Ook huidpoeder lijkt ons voor dit doel geen ideale stof [2]).

Resumeerende meenen wij dus te kunnen zeggen, dat de vermeende strijd tegen de tweede hoofdwet opgelost is, en dat het verschijnsel van VON SCHROEDER in het voornaamste geval op langzame evenwichtsinstelling berust; men zal het kunnen verwachten

[1]) HOFMEISTER, e. a.

[2]) HERZOG en ADLER, Koll. Zeitschr. 2, Supplem. heft 2, (1908).

overal, waar de dampspanning reeds lang, voordat evenwicht bereikt is, de spanning der zuivere vloeïstof zeer dicht nadert. In geval de vloeistof, die opgenomen wordt, een oplossing eener niet vluchtige stof is, is een andere verklaring te geven.

Path. Anat. en Anorg. Chem. Lab.
Universiteit van Amsterdam.

Scheikunde. De Heer Van der Waals biedt namens de Heeren A. Smits en A. H. W. Aten een voorloopige mededeeling aan: *„De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten."* II.

(Mede aangeboden door den heer Holleman).

1. In de eerste mededeeling [1]) onder bovenstaanden titel is aangetoond, dat de theorie der allotropie, op het electromotorisch evenwicht tusschen metaal en electrolyt toegepast, leert, dat een metaal, dat het verschijnsel van allotropie vertoont en bijgevolg uit verschillende molecuulsoorten is opgebouwd, in een electrolyt gedompeld, verschillende ionensoorten zal uitzenden.

De verschillende molecuulsoorten, die de theorie der allotropie aanneemt behoeven, zooals reeds werd opgemerkt, niet per se verschillend in grootte te zijn. Zij kunnen gelijk zijn in grootte, doch verschillen in structuur. Nu kan er echter ook nog verschil bestaan door de electrische lading. In de vorige mededeeling werden de molecuulsoorten M en M_2 aangenomen en ter vereenvoudiging werd toen niet gesproken over de omstandigheid, dat deze moleculen ook in het metaal voor een deel electrisch geladen zijn. Op deze opstandigheid behoefde niet gewezen te worden, omdat de electrische lading van het atoom M in het eene ion ($M_2^{\cdots}$) gelijk werd gesteld aan die in het andere ion ($M^{\cdots}$). Had men toen het totale evenwicht in het metaal willen aangeven, dan had men het volgende schema op kunnen stellen:

$$\begin{array}{ccccc} 2\ M^{\cdots} + 6\ \Theta & \rightleftarrows & M_2^{\cdots} + 6\ \Theta & & (1) \\ (2)\quad \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & (3) & \ldots\ldots\ (I) \\ 2M & \rightleftarrows & M_2 & & (4) \end{array}$$

waaruit volgt, dat het stelsel dan pseudo quaternair zou zijn.

Voor een verklaring van de electromotorische evenwichtsver-

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wet. XXII 642, (27 Dec. 1913)

storingen, in de vorige mededeeling genoemd, was een beschouwing van het evenwicht (1) of (4) voldoende. Er werd toen verg. (4) gekozen, en $2M$ en M_2 werden daarom de pseudokomponenten genoemd, terwijl men natuurlijk evengoed $2M^{\cdot\cdot} + 6\Theta$ en $M_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\Theta$ had kunnen nemen.

Nu is het duidelijk, dat, wanneer in het metaal ionen van gelijke samenstelling doch van verschillende waardigheid voorkomen, het evenwichtsschema het volgende kan zijn.

$$M^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,\Theta \qquad (1)$$

$$(2) \nwarrow \quad M \quad \nearrow (3) \qquad \ldots \qquad (II)$$

Het stelsel is dan pseudoternair, doch voor de meeste gevallen zal het voldoende zijn het pseudobinaire stelsel, door verg. (1) aangegeven, te beschouwen en $M^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$ en $M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,\Theta$ tot pseudokomponenten aan te nemen. Een dergelijk evenwicht zal moeten worden aangenomen, wanneer het metaal onder verschillende omstandigheden met een verschillende waardigheid in oplossing kan gaan. Vermoedelijk doet dit geval zich veelvuldig voor.

Natuurlijk is de metaalphase ook reeds komplex, wanneer er naast ongeladen moleculen metaalionen voorkomen, doch deze komplexiteit is niet voldoende om het eigenaardige electromotorische gedrag der metalen te verklaren, terwijl de schema's I en II ons daartoe wel in staat stellen.

In verband met de voorafgaande beschouwingen kon worden aangetoond, dat het unaire electromotorische evenwicht in de Δ, x figuur van een pseudostelsel thuis behoort, hetgeen onder bepaalde omstandigheden duidelijk kan blijken, wanneer het namelijk gelukt het metaal uit den innerlijken evenwichtstoestand te brengen. Zoo werd b. v. aangetoond, dat, wanneer men een metaal langs electrolytischen weg in oplossing brengt, dus tot anode maakt, het innerlijk evenwicht zal worden verstoord en het metaal zich oppervlakkig zal veredelen, wanneer althans de oplossingssnelheid grooter is, dan de snelheid, waarmede zich het innerlijk evenwicht instelt. In dit geval zal dus het oplossende metaal ten opzichte van een hulpelectrode van hetzelfde metaal, dat oppervlakkig in innerlijk evenwicht is, positief moeten worden. Brengt men het metaal omgekeerd electrolytisch tot afscheiding, dan zal het tegenovergestelde plaats grijpen en het zich afscheidende metaal zal tegenover de hulpelectrode onedeler zijn en dus negatief.

Daar de anodische evenwichtsverstoring gepaard gaat met een vermindering van de meer actieve molecuulsoorten, zal dit proces een vermindering der chemische activiteit veroorzaken. Dit is dan

ook de reden, waarom deze anodische verstoringstoestand een min of meer passieve toestand van het metaal is.

Aan de kathode ligt de verstoring juist in de andere richting en zal een meer actieve toestand worden afgescheiden.

De mate, waarin een metaal bij electrolytische oplossing of afscheiding uit den evenwichtstoestand wordt gebracht, zal bij konstante temperatuur afhangen van de stroomdichtheid, en het was dus van belang het besproken verschijnsel bij verschillende stroomdichtheden te bestudeeren.

Wat men hierbij verwachten kan is dit, dat het innerlijk evenwicht zich bij zéér kleine stroomdichtheden in het algemeen zal kunnen blijven handhaven. De spanning tegenover de hulpelectrode zal dan, onverschillig of het metaal anode of kathode is, *nul* zijn. Bij grootere stroomdichtheden zal het metaal bij toeneming der stroomdichtheid oppervlakkig steeds sterker van den innerlijken evenwichtstoestand worden verwijderd en de spanning tegenover de hulpelectroden zal sterk toenemen.

Naarmate het metaal-oppervlak zich meer van den innerlijken evenwichtstoestand verwijdert, dus sterker metastabiel wordt, neemt echter tengevolge der concentratieverandering in de homogene phase de snelheid van de reactie, die de metastabiliteit tracht op te heffen, toe, en zoo kan men dus verwachten, dat de potentiaalsprong tusschen metaal en hulpelectrode zal veranderen met de stroomdichtheid op een wijze als in Fig. 1 is aangegeven.

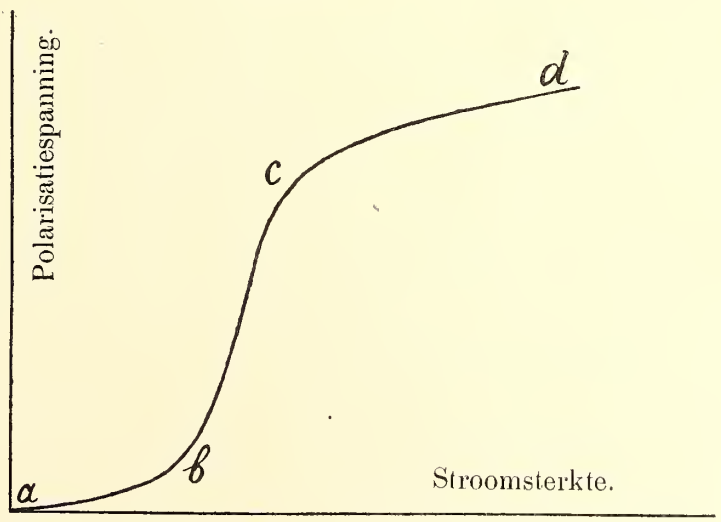


Fig. 1.

Wanneer de snelheid der innerlijke evenwichtsinstelling klein is, zal het stuk $a\,b$ bij uiterst kleine stroomdichtheden gelegen zijn en men zal dus bij niet uiterst fijne metingen den indruk kunnen krijgen, dat dit stuk geheel ontbreekt.

Het is duidelijk, dat de spanning, die hier als functie van de stroomdichtheid is weergegeven, de spanning t.o.v. de hulpelectroden beteekent. Deze spanning, die ook polarisatiespanning wordt genoemd is positief, wanneer het metaal anode is en negatief, wanneer het als kathode wordt gebruikt.

Verder liet zich nog deze mogelijkheid voorzien, dat, wanneer het metaal zich zéér langzaam in innerlijk evenwicht stelt, zelfs na verbreking van den stroom nog een duidelijke verandering van den potentiaalsprong te constateeren zou zijn.

Nu dient hierbij opgemerkt te worden, dat, wanneer een onedel metaal bij gebruik als anode edel is geworden en het spanningsverschil tusschen metaal-electrolyt gestegen is tot de afscheidingsspanning van de zuurstof, aan de anode twee processen naast elkaar zullen gaan verloopen, behalve het in oplossing gaan van het metaal krijgen wij dan n.l. ook nog de ontlading der OH'-ionen en de mogelijke vorming van oxydhuidjes, waarvan de invloed dient nagegaan te worden.

Aan de kathode krijgen wij iets dergelijks. Wanneer n.l. het spanningsverschil metaal-electrolyt aan de kathode grooter is geworden dan de afscheidingsspanning van de waterstof, dan zal daar, behalve ontlading van metaalionen, ook ontlading van H'-ionen optreden.

Wijze van onderzoek.

De meting van de polarisatiespanningen geschiedde op de volgende wijze (zie Fig. 2). Twee electroden van het te onderzoeken metaal in den vorm van draad of staafjes werden geplaatst in een oplossing van een zout van het metaal, gewoonlijk het nitraat. De beide electroden waren door een variabelen weerstand en een Ampèremeter verbonden met een aantal accumulatoren, zoodat de sterkte van den polariseerenden stroom gemakkelijk veranderd en gemeten kon worden. Om de polarisatiespanning aan een van de electroden te meten, werd in de oplossing een snavelvormig omgebogen glazen buisje gebracht, dat met zijn capillaire punt zoo dicht mogelijk tegen de gepolariseerde electrode aangebracht werd. In dit glazen buisje werd een derde (hulp) electrode van hetzelfde metaal gebracht. Deze hulpelectrode, die stroomloos is, vertoont den normalen potentiaalsprong ten opzichte van de oplossing. Aangezien er in de vloeistof van de

hulpelectrode geen spanningsverlies bestaat, en de punt ervan direct tegen de gepolariseerde electrode aanstaat, geeft het potentiaalverschil tusschen de hulpelectrode en de gepolariseerde electrode direct de afwijking, die de potentiaalsprong van de gepolariseerde electrode van den normalen potentiaalsprong vertoont, dus de *polarisatiespanning*. De meting van dit potentiaalverschil geschiedde door den uitslag af te lezen, die verkregen werd door de hulpelectrode en de gepolariseerde electrode door een weerstand van eenige megohms met een galvanometer te verbinden. De waarde van de schaaldeelen, in Volts, werd bepaald door den galvanometer met een normaal element te verbinden.

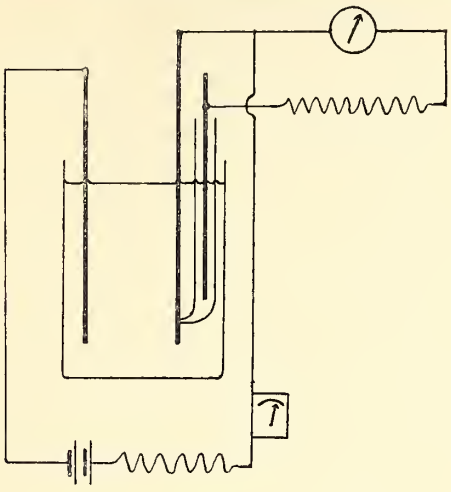


Fig. 2.

Zilver, Koper, Lood.

2. Het onderzoek van verschillende metalen, in deze richting ondernomen, heeft ons laten zien, dat zij, zooals te verwachten was, de meest verschillende typen vertegenwoordigen.

Er zijn metalen, die in contact met een electrolyt, zich zeer snel in innerlijk evenwicht stellen ; er zijn er, die dit zeer langzaam doen en er zijn er, die tusschen deze twee uiterste inliggen.

Beginnen wij met de metalen, die zich snel in innerlijk evenwicht stellen, dan kunnen wij hier voorloopig noemen de metalen : *zilver*, *koper* en *lood*.

Het resultaat van het onderzoek van deze metalen vindt men in de volgende tabellen.

Na stroomverbreking was geen potentiaal verschil met de hulpelectrode waar te nemen.

In de eerste kolom vindt men de stroomdichtheid in milli Ampères per cm^2. uitgedrukt. In de tweede kolom is het potentiaalverschil met de hulp-electrode in Volts aangegeven, terwijl het metaal als *anode* dienst deed, (anodische polarisatiespanning) en in de derde kolom is hetzelfde aangegeven voor het geval het metaal als *kathode* dienst deed (kathodische polarisatiespanning).

Men ziet uit deze tabel, dat het zilver tijdens het oplossen niet

TABEL I.

Zilverelectrode gedompeld in $^1/_2$ N. $AgNO_3$-oplossing.

$\frac{i}{0} = \frac{m.A}{cm^2}$	V-anode	V-kathode
25	+ 0.03	— 0.006
50	+ 0.03	— 0.012
100	+ 0.04	— 0.014
200	+ 0.05	— 0.015
300	+ 0.05	— 0.016
400	+ 0.06	— 0.018
750	+ 0.09	— 0.020

noemenswaard edeler en bij het afscheiden niet noemenswaard onedeler is dan de hulpelectrode, die geheel in innerlijk evenwicht is. De polarisatie is hier dus uiterst gering, waaruit wij kunnen afleiden, dat het metaal zilver zich zéér snel in innerlijk evenwicht stelt. Onder deze omstandigheden is het natuurlijk uitgesloten, dat *na* verbreking van den stroom nog een potentiaal verschil te constateeren zal zijn, hetgeen dan ook absoluut niet het geval was.

Bij *koper* werd het volgende gevonden:

TABEL 2.

Koperelectrode in $^1/_2$ N. $Cu(NO_3)_2$-oplossing.

$\frac{i}{0} = \frac{m.A}{cm^2}$	V-anode	V-kathode
14	+ 0.016	— 0.016
29	+ 0.026	— 0.026
57	+ 0.032	— 0.035
114	+ 0.048	— 0.063
171	+ 0.048	— 0.082
230	+ 0.050	— 0.088

Na stroomverbreking kon geen potentiaalverschil met de hulpelectrode worden waargenomen.

Dit is dus hetzelfde resultaat als bij het zilver verkregen is, en *lood* gedraagt zich, zooals uit de volgende tabel blijkt, analoog,

TABEL 3.

Loodelectrode in $^1/_2$ N . $Pb(NO_3)_2$-oplossing.

$\frac{i}{0} = \frac{\text{m.A}}{\text{cm}^2}$	V-anode	V-kathode
36	+ 0.010	— 0.006
140	+ 0.033	— 0.010
280	+ 0.046	— 0.013
570	+ 0.082	— 0.017
1000	+ 0.126	— 0.020

Na verbreking van den stroom was geen potentiaalverschil met de hulpelectrode te constateeren.

Nikkel.

3. Een prachtig voorbeeld voor een zéér langzame innerlijke evenwichtsinstelling levert het *nikkel* op, hetgeen uit het volgende resultaat blijkt.

TABEL 4.

Nikkelelectrode gedompeld in $^1/_2$ N . $Ni(NO_3)_2$.

$\frac{i}{0}$	V-anode	V-kathode
27 —	+ 1.61	— 0.95
45 —	+ 1.64	— 1
90 —	+ 1.68	— 1.25
180 +	+ 1.77	— 1.40
360	+ 1.83	— 1.66
540	+ 1.88	— 1.77

Nikkel vertoont dus een enorme anodische en kathodische polarisatie, hetgeen wij moeten toeschrijven aan de zéér langzame innerlijke evenwichtsinstelling, te meer daar door ons werd gevonden, dat *ook na verbreking* van den stroom nog een groot potentiaal verschil met de hulpelectrode geconstateerd kon worden en wel een anodische polarisatiespanning van 0,95 Volt en een kathodische polarisatiespanning van 0,5 Volt. Deze spanningen namen met

afnemende snelheid tot 0 af, als bewijs, dat het metaal zich met behulp van den electrolyt in innerlijk evenwicht stelde. Daar genoemde spanningen door de schommeling van den spiegel van den galvanometer niet snel genoeg na verbreking van den stroom konden worden waargenomen, geven bovenstaande getallen de spanningen enkele seconden na de verbreking van den stroom aan. Onmiddellijk na de verbreking zullen zij + 1,88 V resp. — 1,77 V geweest zijn. Nikkel wordt dus, als anode gebruikt, oppervlakkig een metaal edeler dan platina zooals wij dit kennen.

Cadmium.

4. Een metaal, dat wat snelheid van innerlijke evenwichtsinstelling betreft tusschen zilver, koper en lood eenerzijds en nikkel anderzijds gelegen is, is *cadmium*.

Bij dit metaal vonden wij het volgende:

TABEL 5.

Cadmium-electrode in $^1/_2$ N. $Cd(NO_3)_2$-oplossing.

$\frac{i}{0}$	V-anode	V-kathode
21	+ 0.093	— 0.127
72	+ 0.186	— 0.186
144	+ 0.290	— 0.220
286	+ 0.380	— 0.220
428	+ 0.507	— 0.220

Behalve, dat de polarisatie hier kleiner is, dan bij nikkel, valt nog dit op te merken, dat, terwijl bij nikkel de anodische en kathodische polarisatiespanning weinig verschillen, dit verschil bij cadmium, bij groote stroomdichtheden althans, vrij aanzienlijk wordt. Deze eigenaardigheid is door middel van de in de vorige mededeeling gegeven Δ,x-figuur op eenvoudige wijze te verklaren. Zie Fig. 3[1])

Gesteld, dat bij unair electromotorisch evenwicht bij de gegeven temperatuur met elkaar koëxisteeren de electrolyt L en de metaalphase S, dan zal de metaalphase bij anodische polarisatie zich bewegen van S naar b en over dit traject is $\frac{d\Delta}{dx}$ groot.

[1]) Hier is de potentiaalsprong van het metaal t. o. v. den electrolyt aangegeven.

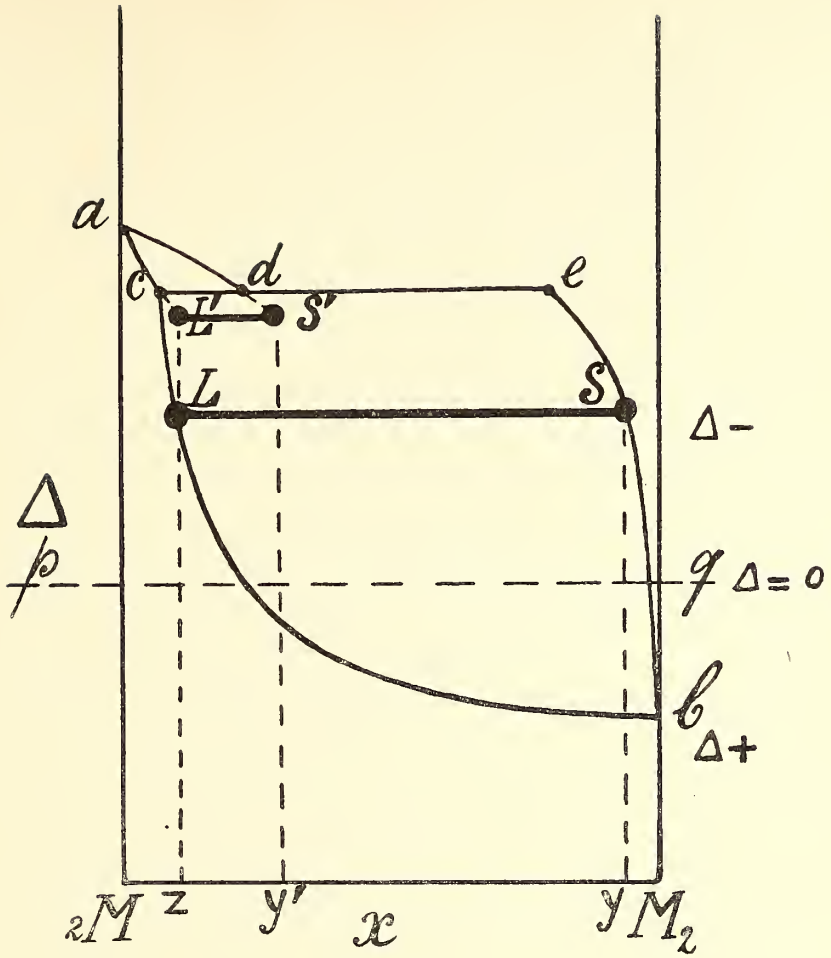


Fig. 3.

Bij kathodische polarisatie beweegt de metaalphase zich van S langs de lijn SC omhoog, maar hier zien wij nu, dat door de steeds toenemende kromming van de lijn SC, welke nog veel sterker kan zijn dan hier geteekend is, de grootheid $\frac{d\Delta}{dx}$ voortdurend zal afnemen en zéér klein kan worden.

Uit de waarnemingen volgt nu, dat het metaal cadmium zich tamelijk snel in innerlijk evenwicht stelt en hiermede in overeenstemming is het feit, dat na verbreking van den stroom de polarisatie spoedig geheel was verdwenen.

Bij dit onderzoek werd nog opgemerkt, dat het metaal, dat als anode dienst deed, zich langzamerhand met een huidje van basisch zout bedekte. Het was echter gemakkelijk aan te toonen, dat dit huidje, door verhooging van den weerstand, de waargenomen ver-

schijnselen niet veroorzaakt kon hebben, want de verschijnselen bleven dezelfde, ook wanneer dit huidje, dat zéér gemakkelijk was weg te nemen, tijdens de electrolyse verwijderd werd. Buitendien bleek, dat, wanneer dit metaal met huidje tot kathode werd gemaakt, de kathodische polarisatie dezelfde was als bij afwezigheid van dit huidje. De vorming van het huidje is dus een secundair verschijnsel zooals ook werd verwacht (zie onder 1).

Bismuth.

5. Een metaal, dat zéér duidelijk katalytisch beinvloed schijnt te worden is het *Bismuth*, zooals uit de volgende tabel blijkt.

TABEL 6.

Bismuth in $^1/_2$ N $Bi(NO_3)_2$-oplossing.

$\frac{i}{0}$	V-anode	V-kathode
35	+ 0.02	— 0.02
60	+ 0.04	— 0.03
133	+ 0.05	— 0.03
260	+ 1.14	— 0.03

De anodische polarisatie vertoont dit bijzondere dat, terwijl zij tot een stroomdichtheid van 133 milli Ampères per cm^2 uiterst klein is, zooals bij zilver, deze bij een stroomdichtheid van 260 milli Ampére, vrij aanzienlijk wordt. Nu dient hierbij opgemerkt te worden, dat de anodische polarisatie bij de stroomdichtheid van 260 aanvankelijk ook gering was, doch langzaam opliep, zoodat zij na een paar minuten + 1.14 volt bedroeg. Bij kleinere stroomdichtheden had echter op den duur geen stijging van de polarisatie-spanning plaats. De verklaring van het waargenomen verschijnsel is nu vermoedelijk deze. Het *Bismuth*, dat zich in de gebruikte oplossing positief laadt, stelt zich aanvankelijk snel in innerlijk evenwicht. Bij de grootste stroomdichtheid echter is dit innerlijk evenwicht niet meer in staat zich te handhaven, en dan schijnt zuurstofontwikkeling op te treden, welke zuurstof blijkbaar een negatieven, katalytischen invloed uitoefent, waardoor het metaal nog edeler wordt. Daar dit verschijnsel

gepaard gaat met de vorming van een wit huidje (vermoedelijk van basisch zout), hebben wij weer nagegaan, welken invloed dit huidje op het verschijnsel uitoefent. Daartoe werd de stroom plotseling omgekeerd, nadat zich een flinke laag van het basisch zout had gevormd, waarbij echter slechts een kathodische polarisatie van 0,18 Volt werd waargenomen, als bewijs, dat dit huidje den weerstand wel eenigermate vergrootte, zooals verwacht werd, doch dat het op het bedrag der anodische polarisatiespanning slechts van geringen invloed geweest kan zijn [1]). Waaruit de negatieve katalytische invloed hier bestaat is nog niet met zekerheid te zeggen, maar zooals gezegd lijkt het ons waarschijnlijk, dat de zuurstof, in uiterst geringe mate in het metaal opgelost, de innerlijke evenwichtsinstelling remt.

IJzer.

6. Gaan wij nu over tot het metaal ijzer, dan stuit men opnieuw op verschijnselen en wel op zeer sterk sprekende, die naar onze meening eveneens op katalytische invloeden wijzen.

Wij vonden het volgende resultaat:

TABEL 7.

IJzerelectrode gedompeld in $^1/_2$ N.$FeSO_4$-oplossing.

$\frac{i}{0}$	V-anode
50	0.026
100	0.038
130	0.044
160	0.064
190	0.075
250	0.113
300	0.164
400	2.25
600	2.47
800	2.53

[1]) Men kan hier toch moeilijk aannemen dat het huidje aan stroomen van verschillende richting een verschillenden weerstand biedt.

waaruit blijkt, dat bij dezen overgang van een stroomdichtheid van 300 op 400 het ijzer plotseling zéér edel is geworden. Dit verschijnsel, dat men reeds dikwijls geconstateerd heeft en het passief worden van ijzer wordt genoemd, heeft men nog niet bevredigend weten te verklaren.

In het licht van deze nieuwe beschouwingen is de verklaring, zooals reeds werd opgemerkt, niet moeilijk [1]). Het ijzer, dat deze plotselinge toename der anodische polarisatie vertoont, is geheel vrij van zoogenaamde aanloopkleuren en volkomen spiegelend, zoodat aan een oxydhuidje niet te denken valt.

Nemen wij echter aan, dat het metaal een weinig zuurstof oplost, en deze zuurstof de instelling van het innerlijk evenwicht in hooge mate vertraagt, dan is de plotselinge sterke veredeling van het metaal op eenvoudige wijze verklaard.

Tot heden is te veel uit het oog verloren, dat het verschijnsel van de passiviteit, langs electrolytischen weg ontstaan, en dat langs zuiver chemischen weg in het leven geroepen, van uit één en hetzelfde gezichtspunt moet worden verklaard. Langs zuiver chemischen weg maakt men ijzer passief door dit eenvoudig enkele oogenblikken in sterk salpeterzuur te dompelen. Brengt men het ijzer daarop in een oplossing van kopersulfaat, dan slaat koper niet neer. Door een kleinen stoot, het aanbrengen van een magnetisch veld enz. is deze passieve toestand echter onmiddellijk op te heffen, en het ijzer wordt met een laagje koper bedekt.

Door het passieve ijzer op te vatten als ijzer, dat oppervlakkig zéér ver van den innerlijken evenwichtstoestand is verwijderd, waarin oppervlakkig de gemakkelijk reageerende moleculen praktisch geheel ontbreken, en aan te nemen, dat deze toestand door de negatieve katalytische werking van zuurstof onder bepaalde omstandigheden eenigen tijd is te handhaven, welke toestand echter, buiten de cel, door trillingen, een magnetisch veld enz. kan worden opgeheven, is het verschijnsel der passiviteit bij ijzer minder raadselachtig [2]).

Keeren wij terug tot het experiment, dan willen wij in de eerste plaats laten zien, wat gevonden werd, toen, nadat het ijzer bij hoogere stroomdichtheid „passief" geworden was, weer met kleinere stroomdichtheden werd gewerkt.

Uit deze tabel zien wij dus het groote verschil tusschen het passieve en actieve ijzer. Terwijl het actieve ijzer, zooals uit de voor-

---

[1]) Smits. Verslag Kon. Akad. 25 Jan. 1913, 1132.

[2]) Hier hebben wij waarschijnlijk met metaalionen van verschillende waardigheid te doen (Later komen wij hierop terug).

laatste tabel volgt, bij een stroomdichtheid van 50, een spanningsverschil met de hulpelectrode van 0,026 Volt opleverde, geeft het passieve ijzer bij dezelfde stroomdichtheid een spanningsverschil van 2,18 Volt.

TABEL 8.

IJzerelectrode, gedompeld in $^1/_2$ N$FeSO_4$-oplossing.

$\frac{i}{0}$	V-anode	V-kathode
800	2.53	0 50
600	2.47	0.47
400	2.40	0.44
200	2.30	0.42
100	2.24	0.37
50	2.18	0.27

Opmerkelijk is het nu, dat, evenals ook door anderen is gevonden, kontakt met waterstof de passiviteit op kan heffen. Toen wij den stroom omkeerden en de passieve anode dus een oogenblik tot kathode maakten, en daarop den stroom opnieuw omkeerden bij een stroomdichtheid van 400 m.A., bedroeg het spanningsverschil met de hulpelectrode aanvankelijk slechts 0,12 Volt, doch deze spanning steeg eerst vrij langzaam tot 0,6 Volt en daarop snel tot 2,27 Volt.

Uit deze proef blijkt dus, dat waterstof een positieve katalysator is voor de innerlijke evenwichtsinstelling van ijzer, hetgeen ook een verklaring geeft van het feit, dat de kathodische polarisatie, zooals uit de laatste tabel blijkt, in vergelijking met de anodische uiterst gering is. Het verschil tusschen anodische en kathodische polarisatie is hier dus zoo groot, omdat bij de anodische polarisatie een negatieve en bij de kathodische een positieve katalysator in het spel is.

Dat bij nikkel de anodische en kathodische polarisatie ongeveer gelijk zijn bewijst, dat de zuurstof en de waterstof op dit metaal niet noemenswaard katalytisch werken.

Tenslotte valt nog dit te vermelden, dat, wanneer op het oogenblik, dat het passieve ijzer een anodische polarisatiespanning van 2,27 Volt had bereikt, de stroom werd verbroken, nog een polarisatiespanning van 1,07 Volt werd waargenomen, welke spanning echter vrij snel tot 0 daalde. Evenals bij nikkel, bleek dus, dat het ijzer zonder

stroomdoorgang zich met behulp van den electrolyt spoedig in innerlijk evenwicht stelt en actief wordt. Wij zien hieruit, dat de negatieve katalytische werking door den stroom wordt onderhouden; bij verbreking van den stroom zal het boven de vloeistof zich bevindend actieve ijzer echter de instelling van het innerlijk evenwicht in het aanvankelijk passieve gedeelte bevorderen, en dit zal de verklaring zijn voor het actief worden van het ijzer na verbreking van den stroom.

Ook na gebruik van de ijzerelectroden als kathode werd de stroom verbroken, en zooals te verwachten was, bleek de veel kleinere kathodische polarisatiespanning van ± 0,15 zeer snel tot 0 terug te gaan.

Aluminium.

7. Aluminium behoort, wat electromotorisch gedrag aangaat, ongetwijfeld tot de meest interessante metalen. Bij anodische polarisatie nam de stroomdichtheid voortdurend af, terwijl de spanning steeg, zooals de volgende tabel laat zien.

TABEL 9.

Aluminiumelectrode in $^1/_2$ $NAl_2(SO_4)_3$-oplossing.

$\frac{i}{0}$	V-anode
0.8	+ 2.56
0,53	+ 3.48
0,46	+ 3.84
0,36	+ 4.12

Reeds bij zéér kleine stroomdichtheden vind men dus bij dit metaal anodische polarisatiespanningen van circa 4 Volt, hetgeen er op wijst, dat hier een laagje van grooten weerstand gevormd moet zijn.

Tot heden heeft men deze sterke anodische polarisatie bij aluminium willen verklaren door de vorming van een isoleerend huidje van Al_2O_2. Bij grootere stroomdichtheden wordt de anode inderdaad met een oxydhuidje bedekt en het ligt daarom voor de hand om ook bij kleinere stroomdichtheden de vorming van dit huidje aan te nemen en dus aan dit huidje van Al_2O_3 met grooten weerstand het waargenomen verschijnsel toe te schrijven. Nu is het echter niet gemak-

kelijk tot deze aanname over te gaan, want bij onze proeven vertoonde zich op de aluminiumelectrode niets van aanloopkleuren en het metaal bleef prachtig spiegelend.

Om na te gaan of zich bij onze experimenten een huidje van grooten weerstand om de anode had gevormd, deden wij de volgende proef.

Op den bodem van het vat met de $Al_2(SO_4)_3$-oplossing, werd een laag kwik gebracht, en de aluminiumelectrode anodisch gepolariseerd. Wanneer nu deze electrode met een huidje van grooten weerstand was bedekt, dan moest een indompeling van het eene uiteinde van de aluminiumelectrode in het kwik geen invloed uitoefenen op het spanningsverschil tusschen de aluminiumanode en de hulpelectrode. Bestaat dit huidje echter niet, dan zal bij de zooeven beschreven manipulatie de aluminiumelectrode kontakt maken met het kwik en het genoemde spanningsverschil zal gewijzigd worden.

Het resultaat was nu, dat wanneer *tijdens* de anodische polarisatie de aluminiumanode in het kwik gedompeld werd, en de stroom daarop werd verbroken het spanningsverschil met de hulpelectrode absoluut niet was veranderd, hetgeen dus bewees, dat de aluminiumelectrode *geen* kontakt met het kwik maakte, maar met een laagje electrolyt omgeven was. Dit bleek geen specifieke eigenschap van de anode te zijn, want na kathodische polarisatie werd hetzelfde waargenomen. Een ongepolariseerde Al-draad, uit den electrolyt in de kwiklaag gedompeld, nam oogenblikkelijk den potentiaal van het kwik aan, waaruit dus volgt, dat de gaslaag op het aluminium den electrolyt vasthoudt.

Op deze wijze kon dus de kwestie van het huidje niet worden opgelost. Het merkwaardige is dat het huidje bij anodische polarisatie ontstaan, door kathodische polarisatie onmiddellijk weer schijnt te verdwijnen. Een vliesje van Al_2O_3 aan te nemen brengt groote moeilijkheden mede, in de eerste plaats kan dit oxyde onder deze omstandigheden niet door H in status nascens worden gereduceerd, en in de tweede plaats blijkt, althans met het ongewapende oog, van dit huidje niets, daar geen aanloopkleuren zijn waar te nemen en het metaal sterk spiegelend blijft. Het lijkt ons daarom niet te gewaagd op grond hiervan te besluiten, dat het huidje geen oxydlaagje zijn kan, en het eenige wat nu overblijft is dit, aan te nemen, evenals wij dit bij ijzer hebben gedaan, dat de zuurstof bij de anodische polarisatie in het aluminium oplost en dat deze oplossing *bij aluminium* een grooten electrischen weerstand bezit. Wij komen dus zoodoende tot de aanname van een laagje met grooten weerstand, waarvan men echter kan inzien, dat het bij kathodische polarisatie geheel verdwijnt om plaats te maken voor

een oplossing van waterstof en aluminium. Dit laagje is dus metallisch en zal zich in kontakt met kwik op den duur kunnen amalgameeren, waardoor de weerstand verdwijnt. Het resultaat, waartoe wij komen is dus dit, dat de anodisch gemeten spanning bij aluminium zoo buitengewoon groot is, véél grooter dan de afscheidingsspanning van O_2 hier zijn kan, omdat de opgeloste zuurstof niet alleen de instelling van het innerlijk evenwicht vertraagt, maar omdat zich buitendien een laagje van grooten electrischen weerstand vormt.

Uit deze oplossing van zuurstof in aluminium zal zich bij grootere stroomdichtheden Al_2O_3 kunnen afscheiden, doch dan is de electrode niet meer spiegelend, en kan dan ook door kathodische polarisatie niet meer spiegelend worden gemaakt. Dit laagje van Al_2O_3 kan eveneens een grooten weerstand bezitten, doch het primaire van het verschijnsel is dan toch de vorming van een oplossing van zuurstof in aluminium, welke een grooten weerstand bezit.

Gaan wij thans over tot de beschrijving van de proeven met geamalgameerd aluminium, dan willen wij beginnen met te vermelden, dat, toen bij het zooeven beschreven experiment de aluminium electrode, nadat amalgamatie was ingetreden, uit het kwik werd omhoog getrokken, en de onderste opening van de hulpelectrode tegen het uiteinde van den aluminiumdraad werd geplaatst, dit deel van het aluminium een groote verandering had ondergaan en negatief electrisch t.o.v. de hulpelectrode was geworden. Het spanningsverschil bedroeg — 0,9 Volt en nam nog langzaam toe. Het aluminium was dus daar ter plaatse, waar het met kwik in kontakt was geweest, veel onedeler geworden en zichtbaar eenigszins geamalgameerd. Dat geamalgameerd aluminium onedeler is dan het niet-geamalgameerde metaal was bekend, doch het juiste bedrag van dit spanningsverschil werd in de literatuur niet aangetroffen. Om nu dit spanningsverschil te weten te komen, werd een aluminiumelectrode geamalgameerd door dompeling in een oplossing van $HgCl_2$, waarna deze electrode vergeleken werd met de hulpelectrode. Wij vonden, dat het zoo verkregen geamalgameerde Al. nog onedeler was, dan het zooeven genoemde, want de spanning van deze electrode t.o.v. de hulpelectrode bedroeg nu — 1,27 Volt.

Dat het amalgameeren bij aluminium een zéér bijzondere uitwerking heeft, volgt buitendien nog hieruit, dat geamalgameerd aluminium een véél grooter chemisch reactievermogen bezit, dan het gewone aluminium. Geamalgameerd aluminium geeft in water gedompeld een sterke waterstofontwikkeling en aan de lucht oxydeert het zóó snel, dat het metaal zich direct met een oxydlaag bedekt,

terwijl de vrijkomende warmte de temperatuur van het metaal zéér merkbaar doet stijgen.

Alles te zamen genomen lijkt het ons meer dan waarschijnlijk, dat de werking van kwik hier is een positief katalytische, en dat kwik dus bij het oplossen in aluminium het metaal in innerlijk evenwicht brengt, welke toestand met een grootere concentratie van de meer enkelvoudige, dus meer reactieve molecuulsoorten overeenkomt.

De anodische polarisatie van den geamalgameerden toestand is bijna even gering als bij zilver, als bewijs dat het innerlijk evenwicht zich hier veel sneller instelt dan bij zuiver Al, maar nog niet zoo snel als bij Ag.

Geamalgameerd Aluminium.

i/o	*V*-anode	*V*-kathode
2	+ 0.03	
5	+ 0.07	— 0.05
17	+ 0.15	— 0.20
33	+ 0.18	— 0.33
47	+ 0.34	

Dat het geamalgameerde aluminium veel sneller in oplossing gaat, dan het niet geamalgameerde blijkt ook nog hieruit. Brengt men een nieuwe aluminium-electrode in de zooeven genoemde kwiklaag, die zich op den bodem van het vat met de $Al_2(SO_4)_3$-oplossing bevindt, dan neemt deze electrode den kwikpotentiaal aan. Het spanningsverschil met de hulpelectrode is dan nl. + 0,6 Volt, welk spanningsverschil ook gevonden wordt, wanneer in plaats van een aluminium-electrode een platina-electrode wordt gebruikt. Doet men dezelfde proef echter met een geamalgameerde Al-electrode, dan is het spanningsverschil met de hulpelectrode — 0,78 Volt. Hieruit volgt, dat, terwijl het gewone aluminium, gedeeltelijk in kwik gedompeld, in het geheel niet in staat was zijn potentiaalsprong t.o.v. den electrolyt te handhaven door te langzame oplossing, het geamalgameerde aluminium daarin ook niet geheel slaagt, maar toch bijna, want in plaats van — 1,27 Volt is zijn spanning t.o.v. de hulpelectrode — 0,78 Volt geworden.

Het is misschien niet overbodig dit verschijnsel met een enkel woord nog nader toe te lichten. Bij dompeling van de aluminium-

electrode in het kwik krijgt men een kort gesloten element aluminium-electrolyt-kwik, waarbij het aluminium de negatieve pool is, en dus ionen in oplossing zendt. Greep nu de innerlijke evenwichtsinstelling met groote snelheid plaats, dan zou het aluminium in staat zijn zijn unairen potentiaalsprong te handhaven, en in dit geval zou de spanning van deze electrode t.o.v. de hulpelectrode — 1,27 V. gebleven zijn. Thans vinden wij — 0,78 V. als bewijs dus, dat de innerlijke evenwichtstoestand toch nog eenigermate werd verstoord, en het metaal door het oplossen een weinig minder onedel is geworden. Doet men, zooals reeds werd beschreven, dezelfde proef met gewoon aluminium, dat dus een veredelde toestand van aluminium is, dan krijgt men het volgende.

Het gewone aluminium is t. o. v. het kwik aanvankelijk de negatieve pool. Door het oplossen wordt het echter edel, en al spoedig is het even edel als kwik. Edeler dan kwik kan het echter thans niet worden, omdat dan de stroom zou omkeeren, waardoor de toestand van het aluminium weer in de onedele richting zou worden verschoven. Dit is de reden, waarom gewoon niet geamalgameerd aluminium in kwik gedompeld, den potentiaal van het kwik aanneemt. Deze proef kan echter niet te lang worden voortgezet, daar het aluminium in kontakt met kwik zich, zooals wij gezien hebben, langzaam amalgameert, waardoor ten slotte ook het gedeelte, dat niet met den electrolyt in kontakt is, actief zal worden, waarbij dan hetzelfde zou worden waargenomen als met goed geamalgameerd aluminium.

In een volgende mededeeling zal het onderzoek der overige metalen worden behandeld, waarna een kritisch overzicht gegeven zal worden van de theoriën, die tot heden ter verklaring van eenige der hier vermelde feiten door anderen zijn opgesteld.

SAMENVATTING.

In het voorgaande werd de theorie der allotropie toegepast op het electromotorisch gedrag der metalen *Ag, Cu, Pb, Ni, Cd, Bi, Fe, Al.*

Wij hebben daarbij de overtuiging gekregen, dat het nieuw verkregen gezichtspunt, zooals wij nader hopen aan te toonen, ons in staat stelt de zéér uiteenloopende gevallen te overzien en dieper in de beteekenis der waargenomen verschijnselen door te dringen.

Anorg. chem. Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, 23 April 1914.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer H. HULSHOF: „*Over den thermodynamischen potentiaal als kinetische grootheid*". (Eerste gedeelte).

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

In eene mededeeling, voorkomende in het Zittingsverslag der Koninkl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam van 29 Januari 1900[1]), is door mij uiteengezet, dat in de capillaire laag de moleculaire druk als direct gevolg van de attractie der deeltjes in verschillende richtingen een verschillende waarde moet hebben, terwijl de thermische druk (de som van den moleculairen en den uitwendigen druk) in alle richtingen even groot moet zijn. Dientengevolge treedt in de capillaire laag een toestand op, waarin de uitwendige druk in de richting dier laag p_2 eene geheel andere waarde heeft als de druk normaal op deze laag p_1 d. i. de druk in de homogene damp- en vloeistofphase. In het oppervlak bleek nu eene spanning te bestaan

$$\int (p_1 - p_2) dh.$$

De moleculaire druk kon gemakkelijk zoodanig gedefinieerd worden dat de oppervlaktespanning in overeenstemming was met de door Prof. VAN DER WAALS langs thermodynamischen weg bepaalde capillaire energie

$$\int \varrho(\varepsilon - T_1\eta + p_1 v - \mu M) dh,$$

waarin $\varrho = \frac{1}{v}$ en v het volume is voor een moleculair gewicht M gram en

$$\varepsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4\varrho}{dh^4}.$$

Beide integralen, die over de geheele hoogte der overgangslaag moeten worden uitgestrekt, zijn aan elkaar gelijk en dit is tevens het geval met twee overeenkomstige elementen, zoodat

$$\varrho(\varepsilon - T_1\eta + p_1 v - \mu M) = p_1 - p_2$$

waaruit onmiddellijk volgt

$$\varepsilon - T_1\eta + p_2 v = \mu M.$$

[1]) Ik wijs met opzet op dezen datum, omdat eenigen tijd later dit onderwerp op dezelfde wijze is behandeld door iemand, die uit eigen beweging mij had medegedeeld, dat hij over dit onderwerp een stuk zou zenden naar het Zeitschrift für Phys. Chemie en dat hij daarin natuurlijk mijne mededeeling zou aanhalen, maar die dit toch niet heeft gedaan.

Daar p_2, de druk in de richting der capillaire laag, in de homogene damp- en vloeistofphase dezelfde waarde heeft als p_1, geldt derhalve van de grootheid

$$\varepsilon - T_1\eta + p_2 v$$

dat zij *èn in de homogene damp- en vloeistofphase èn in de capillaire laag eene constante waarde heeft.* Deze eigenschap doet al dadelijk verwachten, dat zij vooral bij kinetische beschouwingen eene gewichtige plaats zal innemen en dat zij daar zal uitdrukken, dat het aantal deeltjes, dat twee willekeurige phasen in denzelfden tijd tegen elkaar zullen uitwisselen even groot is. Inderdaad zal blijken, dat deze grootheid de capillaire laag doordringbaar maakt voor de beschouwingen, door Prof. VAN DER WAALS in zijne „kinetische beteekenis van den thermodynamischen potentiaal" ontwikkeld. Aangenomen dat werkelijk in de richting der capillaire laag de druk p_2 een andere is als de druk p_1 en daarbij in verschillende lagen geheel verschillend, dan zal het verwaarloozen van deze omstandigheid het onmogelijk maken uit kinetische beschouwingen de thermodynamische evenwichtsvoorwaarden voor de capillaire laag af te leiden. Immers een deeltje dat op eenige plaats een nieuwen weg begint, ondervindt er den invloed van den daar heerschenden druk p_2 en in de laag, waar het dezen weg eindigt, ondergaat het den in het algemeen geheel anderen druk p_2 van deze laag.

De eerste vergelijking van VAN DER WAALS luidt:

$$\tfrac{1}{2}mNu_n^2 + pv_1 - \frac{a}{v_1} = \tfrac{1}{2}mNu'^2_n + pv_2 - \frac{a}{v_2} \quad . \quad . \quad . \quad (1')$$

De uitdrukking $pv_2 - \frac{a}{v_2} - \left(pv_1 - \frac{a}{v_1}\right)$ is voor een éénatomig fluidum de verdampingswarmte voor het moleculair gewicht, $\varepsilon_2 + pv_2 - (\varepsilon_1 + pv_1)$. Aan deze vergelijking zullen wij nu eene wijziging moeten aanbrengen, wanneer de lagen, waartusschen de uitwisseling der deeltjes plaats heeft, in de capillaire laag genomen worden. Hier zullen wij als het ware eene verdamping hebben uit eene omgeving onder den druk p_2 naar eene omgeving onder den druk p'_2 en eene condensatie in tegengestelde richting. Onze eerste vergelijking wordt derhalve

$$\tfrac{1}{2}mNu_n^2 + p_2 v - a\varrho - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} = \tfrac{1}{2}mNu'^2_n + p'_2 v' - a\varrho' - \frac{c_2}{2}\frac{d^2\varrho'}{dh^2} \quad . \quad (1)$$

De vergelijking, die aangeeft dat bij een stationnairen toestand een groep deeltjes uit de eene laag vervangen zal worden door een groep deeltjes uit de andere laag, wordt evenals bij VAN DER WAALS

$$\frac{1}{v-b}\,e^{-\frac{u_n^2}{a^2}}\,u_n\,du_n = \frac{1}{v'-b}\,e^{-\frac{u'_n{}^2}{a}}\,u'_n\,du'_n\,.$$

Nu volgt uit (1)

$$u_n\,du_n = u'_n\,du'_n$$

en dus wordt onze tweede betrekking

$$\frac{1}{v-b}\,e^{-\frac{u_n^2}{a^2}} = \frac{1}{v'-b}\,e^{-\frac{u'_n{}^2}{a^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

en derhalve

$$log\,\frac{v'-b}{v-b} = \frac{\frac{1}{2}mNu_n{}^2 - \frac{1}{2}mNu'_n{}^2}{\frac{1}{2}mNa^2} = \frac{\left(p'_2v' - aQ' - \frac{c_2}{2}\frac{d^2Q'}{dh^2}\right) - \left(p_2v - aQ - \frac{c_2}{2}\frac{d^2Q}{dh^2}\right)}{MRT}$$

of

$$-aQ - \frac{c_2}{2}\frac{d^2Q}{dh^2} - MRTlog(v-b) + p_2v = -aQ' - \frac{c_2}{2}\frac{d^2Q'}{dh^2} - MRT\,log(v'-b) + p'_2v' = M\mu \quad (3)$$

of

$$\varepsilon - T_1\eta + p_2v = \varepsilon' - T_1\eta' + p_2'v' = M\mu\,. \quad . \quad . \quad . \quad (3')$$

De motiveertng van de betrekkingen (2) en (3) kan geschieden met behulp van de door VAN DER WAALS gewijzigde vergelijking van BOLTZMANN

$$\frac{1}{v-b} = \frac{1}{v'-b}\,e^{-\frac{M\int(Xdx+Ydy+Zdz)}{MRT}},$$

waarin $M\int(Xdx + Ydy + Zdz)$ den op de moleculaire hoeveelheid verrichten arbeid voorstelt bij overgang van eene laag met dichtheid $\frac{1}{v}$ naar eene laag met dichtheid $\frac{1}{v'}$.

Wanneer in een punt der capillaire laag ter hoogte h de energie met weglating der constante

$$-aQ - \frac{c_2}{2}\frac{d^2Q}{dh^2} - \frac{c_4}{4!}\frac{d^4Q}{dh^4}$$

bedraagt, zal de moleculaire druk in dit punt in de richting der laag door $-\varrho\varepsilon = aQ^2 + \frac{c_2}{2}Q\frac{d^2Q}{dh^2} + \frac{c_4}{4!}Q\frac{d^4Q}{dh^4}$ voorgesteld kunnen worden. Daar

$$p_2 + a\varrho^2 + \frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}\,(\text{enz.}) = p + a\varrho^2,$$

waarin p den druk voorstelt, die behoort bij de homogene phase van de dichtheid ϱ, zal

$$p - p_2 = \frac{c_2}{2}\varrho\frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Substitueeren wij p_2 uit deze betrekking in (3), dan gaat de laatste over in

$$-a\varrho - c_2\frac{d^2\varrho}{dh^2} - MRT\,log\,(v-b) + pv = \mu M.$$

Deze vergelijking, die wij met behulp van kinetische beschouwingen hebben afgeleid, is de evenwichtsvoorwaarde, waartoe Prof. VAN DER WAALS in zijne „Thermodynamische theorie der capillariteit" komt.

Dr. A. VAN ELDIK heeft, het voetspoor volgend van Prof. VAN DER WAALS, eene thermodynamische theorie der capillariteit gegeven voor een mengsel van twee stoffen, Door toe te passen dat de totale vrije energie een minimum moet zijn voor alle variaties van ϱ en x, die voldoen aan $\int \varrho x\,dh = \text{constant}$ en $\int \varrho\,(1-x)\,dh = \text{constant}$, vond hij bij de variatie naar ϱ :

$$f(\varrho x) + \varrho\frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1 M_1\,(1-x) - \mu_2 M_2 x - c_{11}\,(1-x)\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - c_{12}(1-x)\frac{d^2\varrho x}{dh^2} -$$

$$- c_{12}\,x\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - c_{22}\,x\frac{d^2\varrho x}{dh^2} = 0.$$

Hierin is $f(\varrho x)$ de vrije energie eener homogene phase met de in h bestaande x en ϱ en dus

$$-MRT\,log\,(v-b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT\,\{(1-x)\,log\,(1-x) + x\,log\,x\},$$

$$\varrho\frac{\partial f}{\partial \varrho} = pv.$$

De energie voor M_1 gram der eerste componente bedraagt

$$\varepsilon_1 = C_1 - a_{11}\,\varrho\,(1-x) - a_{12}\,\varrho x - \tfrac{1}{2}\,c_{11}\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - \tfrac{1}{2}\,c_{12}\frac{d^2\varrho x}{dh^2}$$

en voor M_2 gram der tweede componente

$$\varepsilon_2 = C_2 - a_{12}\,\varrho\,(1-x) - a_{22}\,\varrho\,x - \tfrac{1}{2}\,c_{12}\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - \tfrac{1}{2}\,c_{22}\frac{d^2\varrho x}{dh^2}.$$

Voor onze vergelijkingen (1) krijgen wij dus voor de eerste componente

$$\tfrac{1}{2}m_1 N u_{1_n}{}^2 + \frac{{}_1\pi_2}{\varrho(1-x)} - a_{11}\varrho(1-x) - a_{12}\varrho x - \tfrac{1}{2}c_{11}\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - \tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho x}{dh^2} =$$

$$= \tfrac{1}{2}m_1 N u'_{1_n}{}^2 + \frac{{}_1\pi'_2}{\varrho'(1-x')} - a_{11}\varrho'(1-x') - a_{12}\varrho' x' - \tfrac{1}{2}c_{11}\frac{d^2\varrho'(1-x')}{dh^2} - \tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho' x'}{dh^2}. \quad (1_1)$$

en voor de andere componente

$$\tfrac{1}{2}m_2 N u_{2_n}{}^2 + \frac{{}_2\pi_2}{\varrho x} - a_{12}\varrho(1-x) - a_{22}\varrho x - \tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - \tfrac{1}{2}c_{22}\frac{d^2\varrho x}{dh^2} =$$

$$= \tfrac{1}{2}m_2 N u'_{2_n}{}^2 + \frac{{}_2\pi'_2}{\varrho' x'} - a_{12}\varrho'(1-x') - a_{22}\varrho' x' - \tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho'(1-x')}{dh^2} - \tfrac{1}{2}c_{22}\frac{d^2\varrho' x'}{dh^2} \quad (1_2)$$

Hierin stelt π voor den *gedeeltelijken* druk, zoodat in homogene phase ${}_1\pi$ de gedeeltelijke druk is voor de eerste componente en ${}_2\pi$ de gedeeltelijke druk voor de tweede componente. ${}_1\pi + {}_2\pi = p$. In de richting der capillaire laag worden deze gedeeltelijke drukken voorgesteld door ${}_1\pi_2$ en ${}_2\pi_2$, zoodat ${}_1\pi_2 + {}_2\pi_2 = p_2$.

De uitdrukking $\dfrac{{}_1\pi_2}{\varrho(1-x)}$ of $\dfrac{{}_1\pi_2 v}{1-x}$ stelt dus den arbeid voor, die bij het uittreden op M_1 gram der eerste componente wordt verricht. Daar de phase is samengesteld uit $M_1(1-x) + M_2 x$ gram in een volume v, zal M_1 gram der eerste componente dus een volume $\dfrac{v}{1-x}$ innemen.

De vergelijkingen (2), die aangeven, dat voor elk der componenten een groep deeltjes uit de eene phase vervangen wordt door een groep deeltjes uit de andere phase, worden voor de eerste componente

$$\frac{1-x}{v-b_x} u_{1_n} du_{1_n} e^{-\frac{\frac{1}{2}m_1 N u_{1_n}{}^2}{\frac{1}{2}m_2 N a_1{}^2}} = \frac{1-x'}{v'-b_{x'}} u'_{1_n} du'_{1_n} e^{-\frac{\frac{1}{2}m_1 N u'_{1_n}{}^2}{\frac{1}{2}m_1 N a_1{}^2}}. \quad (2_1)$$

en voor de tweede componente

$$\frac{x}{v-b_x} u_{2_n} du_{2_n} e^{-\frac{\frac{1}{2}m_2 N u_{2_n}{}^2}{\frac{1}{2}m_2 N a_2{}^2}} = \frac{x'}{v-b_{x'}} u'_{2_n} du'_{2_n} e^{-\frac{\frac{1}{2}m_2 N u'_{2_n}{}^2}{\frac{1}{2}m_2 N a_2{}^2}}. \quad (2_2)$$

In aanmerking nemende, dat $u_{1_n} du_{1_n} = u'_{1_n} du'_{1_n}$ en $u_{2_n} du_{2_n} = u'_{2_n} du'_{2_n}$ en dat $\frac{1}{2} m_1 N a_1{}^2 = \frac{1}{2} m_2 N a_2{}^2 = MRT$, kunnen wij voor (2_1) en (2_2) schrijven

$$log\left(\frac{v'-b_{x'}}{v-b_x}\cdot\frac{1-x}{1-x'}\right)=\frac{\frac{1}{2}m_1 Nu_{1_n}{}^2-\frac{1}{2}m_1 Nu'_{1_n}{}^2}{MRT}$$

en

$$log\left(\frac{v'-b_{x'}}{v-b_x}\cdot\frac{x}{x'}\right)=\frac{\frac{1}{2}m_2 Nu_{2_n}{}^2-\frac{1}{2}m_2 Nu'_{2_n}{}^2}{MRT}$$

waaruit vervolgens in verband met (1_1) en (1_2) voor de eerste componente volgt

$$\left.\begin{aligned}&-MRT\,log\frac{(v-b_x)}{1-x}+\frac{{}_1\pi_2}{\varrho(1-x)}-a_{11}\varrho(1-x)-a_{12}\varrho x-\tfrac{1}{2}c_{11}\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2}-\\&-\tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho x}{dh^2}=-MRT\,log\frac{v'-b_{x'}}{1-x'}+\frac{{}_1\pi'_2}{\varrho'(1-x')}-a_{11}\varrho'(1-x')-a_{12}\varrho' x'-\\&-\tfrac{1}{2}c_{11}\frac{d^2\varrho'(1-x')}{dh^2}-\tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho' x'}{dh^2}=\varepsilon_1-T\eta_1+{}_1\pi_2\frac{v}{1-x}=\mu_1 M_1\end{aligned}\right\}\quad(3_1)$$

en voor de tweede componente

$$\left.\begin{aligned}&-MRT\,log\frac{v-b_x}{x}+\frac{{}_2\pi_2}{\varrho x}-a_{12}\varrho(1-x)-a_{22}\varrho x-\tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2}-\\&-\tfrac{1}{2}c_{22}\frac{d^2\varrho x}{dh^2}=-MRT\,log\frac{v'-b_{x'}}{x'}+\frac{{}_2\pi'_2}{\varrho' x'}-a_{12}\varrho'(1-x')-a_{22}\varrho' x'-\\&-\tfrac{1}{2}c_{12}\frac{d^2\varrho'(1-x')}{dh^2}-\tfrac{1}{2}c_{22}\frac{d^2\varrho' x'}{dh^2}=\varepsilon_2-T\eta_2+{}_2\pi_2\frac{v}{x}=\mu_2 M_2\,.\end{aligned}\right\}\quad(3_2)$$

De uitdrukkingen

$$\varepsilon_1-T\eta_1+{}_1\pi_2\frac{v}{1-x}=\mu_1 M_1\quad\text{en}\quad\varepsilon_2-T\eta_2+{}_2\pi_2\frac{v}{x}=\mu_2 M_2$$

hebben door het geheele vat een constante waarde. Zij geven ons voor iedere componente *den thermodynamischen potentiaal in zijne kinetische beteekenis.*

Wanneer wij thans de waarde opschrijven van $\mu_1 M_1(1-x)+\mu_2 M x$, dan vinden wij hiervoor, ter hoogte h met dichtheid ϱ en mengverhouding x,

$$\begin{aligned}&-MRT\,log(v-b_x)+MRT\{(1-x)\,log(1-x)+x\,log\,x\}+p_2 v-a_x\varrho-\\&-\tfrac{1}{2}c_{11}(1-x)\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2}-\tfrac{1}{2}c_{12}(1-x)\frac{d^2\varrho x}{dh^2}-\tfrac{1}{2}c_{12}x\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2}-\\&-\tfrac{1}{2}c_{22}x\frac{d^2\varrho x}{dh^2}=\mu_1 M_1(1-x)+\mu_2 M_2 x\,;\end{aligned}$$

immers

$$\frac{{}_1\pi_2}{\varrho}+\frac{{}_2\pi_2}{\varrho}=p_2 v.$$

Uit deze betrekking kan men den druk p_2 verdrijven door te bedenken, dat $p_2 + \mathcal{M}_2$ (moleculaire druk in de richting der capillaire laag) $= p + a_x\varrho^2$, waarin p den druk voorstelt, die behoort bij eene homogene phase van dezelfde dichtheid en samenstelling. In het algemeen geldt dat $\mathcal{M}_2 = -\varrho\{\varepsilon_x - C_1(1-x) - C_2x\}$, waarin $\varepsilon_x = \varepsilon_1(1-x) + \varepsilon_2 x$, dus de energie voor de hoeveelheid van het mengsel $M_1(1-x) + M_2x$. Nu is

$$\varepsilon_x = C_1(1-x) + C_2x - a_x\varrho - \tfrac{1}{2}c_{12}(1-x)\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} -$$

$$- \tfrac{1}{2}c_{12}(1-x)\frac{d^2\varrho x}{dh^2} - \tfrac{1}{2}c_{12}x\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - \tfrac{1}{2}c_{22}x\frac{d^2\varrho x}{dh^2}.$$

en bijgevolg

$$p - p_2 = \tfrac{1}{2}c_{11}(1-x)\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} + \tfrac{1}{2}c_{12}(1-x)\frac{d^2\varrho x}{dh^2} + \tfrac{1}{2}c_{12}x\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} + \tfrac{1}{2}c_{22}x\frac{d^2\varrho x}{dh^2}$$

Voert men deze waarde van p_2 in, dan gaat de gevonden betrekking over in

$$-MRT\log(v-b_x) + MRT\{(1-x)\log(1-x) + x\log x\} + pv - a_x\varrho -$$

$$- c_{11}(1-x)\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - c_{12}(1-x)\frac{d^2\varrho x}{dh^2} - c_{12}x\frac{d^2\varrho(1-x)}{dh^2} - c_{22}x\frac{d^2\varrho x}{dh^2} =$$

$$= \mu_1 M_1(1-x) + \mu_2 M_2 x.$$

Deze betrekking, die wij alleen met behulp van kinetische beschouwingen hebben afgeleid, is de eerste der beide voorwaarden voor het evenwicht, door van Eldik langs thermodynamischen weg bepaald.

Voor de beide homogene phasen, die met elkaar in evenwicht zijn, geldt derhalve

$$-MRT\log(v-b_1) + MRT\{(1-x)\log(1-x) + x\log x\} + pv - a_1\varrho = \mu_1 M_1(1-x) + \mu_2 M_2 x$$

of

$$\psi + pv = \mu_1 M_1(1-x) + \mu_2 M_2 x.$$

Daar nu de kinetische theorie leert dat de druk in beide phasen constant moet zijn, volgt hieruit onmiddellijk dat

$$\frac{\psi - \mu_1 M_1(1-x) - \mu_2 M_2 x}{v} = -p_1.$$

Plantkunde. — De Heer WENT biedt een mededeeling aan van Mejuffrouw L. C. DOYER: „*Energie-omzettingen tijdens de kieming van tarwekorrels*".

(Mede aangeboden door den Heer J. W. MOLL).

De reservestoffen van zaden vertegenwoordigen een groote hoeveelheid chemische energie. Bij de kieming worden deze stoffen gesplitst in verbindingen, met een veel minder groot aantal atomen en gedeeltelijk bij het ademhalingsproces geheel geoxydeerd tot koolzuur. Tengevolge van deze exothermische processen komt dus een belangrijke hoeveelheid energie vrij, die gebruikt kan worden voor den gang van de verschillende levensprocessen.

Om een denkbeeld te krijgen van deze energie-omzettingen tijdens de kieming, heb ik eenige waarnemingen gedaan bij kiemende tarwekorrels, waaromtrent ik hier een korte, voorloopige mededeeling wensch te doen.

De kieming van de tarwekorrels, voor de waarnemingen bestemd, had steeds bij ± 20° in het donker plaats, er kon dus niet door koolzuurassimilatie energie van buiten worden opgenomen; al de energie, noodig voor de kiemingsprocessen, moest door middel van de reservestoffen geleverd worden.

In het begin der kieming heeft hoofdzakelijk imbibitie plaats; hierbij komt reeds warmte, dus energie vrij; dan volgen al zeer spoedig een reeks exothermische processen, bij tarwekorrels voornamelijk splitsing van zetmeel tot suikers en totale oxydatie van dit ademhalingsmateriaal tot koolzuur.

De hierdoor beschikbaar gekomen energie wordt nu voor verschillende doeleinden aangewend: 1e. voor allerlei synthetische processen, waardoor bouwstoffen geleverd worden voor de groeiende plant, 2e. voor de tot-stand-koming van osmotischen druk, 3e. voor overwinning van in- en uitwendige weerstanden, en ten 4e. heeft afgifte van energie in den vorm van warmtestraling naar buiten plaats.

De wegen, die werden ingeslagen om een inzicht te verkrijgen in deze verschillende energieverhoudingen zijn de beide volgende geweest:

1e. Bepaling der verbrandingswarmte vóór de kieming, en nadat deze een zekeren tijd was voortgeschreden.

2e. Bepaling van de hoeveelheid afgegeven warmte tijdens de kieming.

Wat het eerste punt betreft, moet opgemerkt worden, dat de inwendige chemische energie gedurende een bepaalden kiemingsduur moet afnemen; een maat van dit verlies vindt men door het verschil

in verbrandingswarmte te bepalen. De energie, die niet meer door deze verbrandingswarmte zal aan te toonen zijn, is diegene, die gebruikt is voor osmotische doeleinden, voor overwinning van weerstanden en die verloren is gegaan door warmte-afgifte. De energie echter, die tijdens de kieming is verbruikt voor synthetische processen, is weer als chemische energie vastgelegd en wordt wèl aangetoond door de verbrandingswarmte.

Het energieverlies, dat men door bepalingen der verbrandingswarmte vindt, geeft dus niet aan de geheele hoeveelheid energie, die tijdens de kieming een rol heeft gespeeld, want een belangrijk deel van deze energie is door de synthesen weder aan de waarneming onttrokken.

Voor de bepaling der verbrandingswarmte werd gebruik gemaakt van de bombe van BERTHELOT. Hierin werd een afgewogen hoeveelheid gekiemde of ongekiemde tarwekorrels, die van te voren geruimen tijd bij 100° gedroogd waren, verbrand; door de temperatuurstijging van het water, waarin de bombe zich bevond, in verband met de waterwaarde van de betreffende deelen, kon de hoeveelheid energie berekend worden, die bij de verbranding vrij kwam.

Deze verbrandingswarmte werd steeds omgerekend op een gewicht van 1 gram ongekiemde tarwe (aanvangsgewicht); dit gebeurde zoowel voor de ongekiemde als voor de gekiemde tarwe. Zoodoende kreeg men dus vergelijkbare waarden; het verschil in verbrandingswarmte na een bepaalden kiemingsduur gaf dus het boven besproken energieverlies aan.

Verbrandingswarmte van tarwe per gr. aanvangsgewicht berekend, in gram-caloriën uitgedrukt.

De kieming had plaats bij ± 20° C.		Gemidd. waarden	Energieverlies.
Ongekiemd	3748—3774—3778—3794—3797[1]	3778	
Na 1 dag kiemen			4 . . . . . 1e dag
Na 2 dagen kiemen	3756—3793	3774	4 . . . . . 2e dag
„ 3 „ „	3740	3740	34 . . . . . 3e dag
„ 4 „ „	3653—3681—3682—3707—3707	3686	54 . . . . . 4e dag
„ 5 „ „	3594	3594	92 . . . . . 5e dag
„ 6 „ „	3498	3498	96 . . . . . 6e dag
„ 7 „ „	3318	3318	180 . . . . . 7e dag

[1]) De cijfers zijn volgens opklimmende waarde, en niet chronologisch gerangschikt.

Uit deze waarden, voor de verbrandingswarmte gevonden, bleek, dat het energieverlies gedurende de kieming gestadig in grootte toenam. De eerste twee dagen was het energieverlies gering; waarschijnlijk had in dit stadium hoofdzakelijk imbibitie plaats, terwijl de chemische omzettingen toen nog weinig op den voorgrond traden.

Verder was uit de cijfers af te leiden, dat voornamelijk tusschen den 2^{en} en 3^{en} dag het energieverlies sterk toenam, om daarna voortdurend te blijven stijgen.

Vatt'e men deze waarden van het energieverlies na verschillenden kiemingsduur in een graphische voorstelling samen, dan kreeg men dus een lijn, die, bijna horizontaal beginnend, steeds steiler ging stijgen.

Uit het energieverlies gedurende de verschillende dagen kon men het energieverlies per uur per KG. aanvangsgewicht ongeveer berekenen.

Na twee dagen was het energieverlies per gram aanvangsgewicht 4 caloriën.

Gedurende den 1^{en} en 2^{en} dag was het energieverlies per uur per KG. aanvangsgewicht dus ongeveer $\frac{1000}{48} \times 4 = 83$ cal.

Hetzelfde voor den 3^{en} dag $\frac{1000}{24} \times 34 = 1417$ „

„ „ „ 4^{en} „ „ $\times 54 = 2250$ „

„ „ „ 5^{en} „ „ $\times 92 = 3833$ „

„ „ „ 6^{en} „ „ $\times 96 = 4000$ „

„ „ „ 7^{en} „ „ $\times 180 = 7500$ „

Deze hoeveelheid verloren chemische energie beantwoordt dus naar alle waarschijnlijkheid aan diegene, die aangewend is voor osmotische doeleinden, voor het overwinnen van weerstanden en het afgeven van warmte.

In een tweede reeks waarnemingen heb ik nu ook getracht, de hoeveelheid afgegeven warmte direct te bepalen. Het principe, dat aan deze bepalingen ten grondslag lag, was in het kort als volgt: met waterdamp verzadigde lucht, die op een bekende constante temperatuur was gebracht, streek met constante snelheid langs kiemende tarwekorrels; deze gedroegen zich als een voortdurende warmtebron; de lucht, die er dus langs streek moest stijgen in temperatuur.

Mat men nu het temperatuurverschil van in- en uitstroomende lucht, terwijl deze laatste een bekende doorstroomingssnelheid had, dan zou men in het ideale geval, wanneer verder absolunt geen

warmtegeleiding plaats had, uit de bekende warmte-capaciteit van de lucht de hoeveelheid vrijgekomen warmte kunnen berekenen. Bovendien moest daarbij de ruimte, waarin zich de kiemplanten bevonden, geheel verzadigd zijn met waterdamp; was dit niet het geval, dan zou er bij de kieming verdamping plaats hebben, waardoor warmte aan de waarneming onttrokken zou worden.

Het toestel, waarmee ik deze bepalingen heb uitgevoerd, bestond uit een koperen vat, dat geplaatst was in een waterbad van constante temperatuur. Door het koperen vat, waarin zich een groote hoeveelheid kiemende tarwekorrels bevond, werd een luchtstroom met een snelheid van 3 L. in het uur geleid; de lucht had over een groote uitgestrektheid gelegenheid gehad, de constante temperatuur van het water aan te nemen. Een stel thermonaalden diende om het temperatuurverschil van in- en uitstroomende lucht te meten; de stroom, door dit verschil in temperatuur ontstaande, werd door een zeer gevoeligen spiegelgalvanometer geleid, terwijl een lichtbeeldje door den spiegel op een verdeelde schaal geworpen, in staat stelde de uitwijkingen nauwkeurig te vergelijken.

Het toestel bestond voor een groot gedeelte uit stoffen, die de warmte zeer gemakkelijk afleiden, het bovengenoemde ideale geval was dus allerminst verwezenlijkt.

Werd er een warmtebron in het vat gebracht, terwijl een geregelde luchtstroom werd doorgevoerd, dan kon dus slechts een gedeelte van de vrijgekomen warmte dienen, om de lucht in temperatuur te doen stijgen; de rest zou door geleiding aan het omringende water worden afgestaan.

Het was te verwachten dat, bij aanwezigheid van een bepaalde warmtebron, na een zekeren tijd een maximum temperatuurverschil van in- en uitstroomende lucht zou ontstaan; bij de gegeven doorstroomingssnelheid van de lucht zou dit temperatuurverschil door deze warmtebron veroorzaakt, niet grooter kunnen worden. Te berekenen, hoe groot dit maximum temperatuurverschil voor verschillende hoeveelheden warmte zou moeten bedragen, zou zeer ingewikkeld, zoo niet volkomen ondoenlijk zijn. Daarom was de eenvoudigste manier het toestel te ijken, door er een warmtebron van bekende grootte in te brengen. Hiervoor werd een manganiendraad over zoo groot mogelijke uitgestrektheid binnenin het toestel aangebracht, op de plaats, waar zich later de kiemende tarwekorrels zouden bevinden. Deze draad vormde metallisch contact met twee koperen staven, die boven het deksel van het toestel uitstaken. Door deze staven te verbinden met de beide polen van een accumulator, kon men een electrischen stroom door den manganiendraad

zenden. Van dezen laatste was nauwkeurig de weerstand bepaald, terwijl een milliampèremeter, in den keten aangebracht, diende om de stroomsterkte te meten. Door afwisselend 1, 2 en 3 accumulatoren stroom te laten leveren, had men het in zijn macht warmtebronnen van verschillende grootte in het toestel aan te brengen.

Bevond zich dus een warmtebron van bekende grootte in het toestel, dan werd lucht doorgevoerd en met geregelde tusschenpoozen de (dubbele) uitwijking van het lichtbeeldje op de verdeelde schaal afgelezen, totdat deze uitwijking eindelijk eenigen tijd constant was gebleven, en dus een maximum was bereikt. Deze waarnemingen werden uitgevoerd bij temperaturen van 20°, 30° en 40° van het omringende water, dus ook van de binnenstroomende lucht.

Uit deze ijkproeven bleek: 1ste dat de maximum-uitwijking van het lichtbeeldje, of met andere woorden, het temperatuurverschil van in- en uitstroomende lucht, ongeveer evenredig was met de warmtebron, die in het toestel werd aangebracht, 2de dat deze evenredigheid gold voor een temperatuur der omgeving van 20°, 30° en 40°, 3de dat de absolute grootte der uitwijking onafhankelijk was van deze temperatuur, 4de dat een uitwijking van 1 *c.M.* aangaf ± 11.5. *cal. per uur vrijkomend.*

Nu het toestel geijkt was, kon men omgekeerd, door de uitwijking van het lichtbeeldje af te lezen, de grootte van elke warmtebron berekenen, die zich in het toestel bevond.

Als zulk een onbekende warmtebron werden de kiemende tarwekorrels gebruikt. (Het aantal was steeds 500).

In den loop der proeven bleek echter, dat men in dit geval de uitwijking van het lichtbeeldje niet beschouwen mocht als uitsluitend de warmteontwikkeling bij de kieming plaats hebbend, weer te geven. Wanneer men n.l. 500 gekiemde tarwekorrels, die van te voren door verwarming op 100° gedood waren, in het toestel bracht, dan bleek het lichtbeeldje onvermijdelijk den nulstand te overschrijden; bij verschillende dergelijke waarnemingen werd steeds een uitwijking van ongeveer 8 c.M. gevonden.

Om met zekerheid uit te maken of deze gedoode kiemplanten niet misschien toch nog eenige warmte afstonden, wat een gevolg zou kunnen zijn van nog doorgaande enzymwerking, werd als contrôleproef het toestel gevuld met geimbibeerde massa's filtreerpapier. Hierbij kon geen sprake zijn van warmteontwikkeling door het filtreerpapier. Maar ook bij deze inrichting der waarnemingen overschreed het lichtbeeldje onfeilbaar den nulstand, om ten slotte een maximum uitwijking te bereiken, overeenstemmend met die, verkregen

bij aanwezigheid van gedoode kiemplanten in het toestel. De grootte van deze uitwijking was onafhankelijk van de temperatuur van het omringende water (vastgesteld voor 25° en 35°); met andere woorden, bij deze inrichting der proef ontstond dus steeds een vast temperatuurverschil van in- en uitstroomende lucht.

Waar in deze gevallen een directe warmteontwikkeling door de gebruikte stoffen niet mogelijk was, moest hier aan een andere oorzaak van temperatuurstijging bij den beschreven gang der proef gedacht worden. Het meest waarschijnlijk was, dat door de een of ándere oorzaak condensatie van waterdamp plaats moest hebben, en dat de hierbij vrijkomende warmte een temperatuurstijging van de uitstroomende lucht en dientengevolge van de bovenste thermonaald veroorzaakte.

Bij de ijkproeven was, wanneer zich geen warmtebron in het toestel bevond, het lichtbeeldje op den nulstand blijven staan; het verschil met den toestand toen en bij de juist beschreven waarnemingen was, dat de ruimte binnenin in het laatste geval voor een groot gedeelte opgevuld was met een volkomen geïmbibeerde massa.

De vele pogingen, die in het werk werden gesteld, deze onregelmatigheid uit den weg te ruimen, bleven practisch zonder gevolg; ik was dus wel gedwongen, bij de waarnemingen met levende kiemplanten een correctie aan te brengen, waarvan de grootte experimenteel was vastgesteld, terwijl zij theoretisch gedeeltelijk onverklaard moest blijven.

Nu dus gebleken was, dat door het opvullen van het toestel met zeer vochtige stoffen, bij het doorvoeren der lucht een temperatuurverschil der beide naalden ontstond, moest men wel aannemen, dat dit bij aanwezigheid van levende kiemplanten ook het geval zou zijn. De uitwijking, die men in dat geval vond, zou dus gedeeltelijk aan deze physische oorzaak zijn toe te schrijven, gedeeltelijk aan de warmteontwikkeling, die werkelijk bij de kieming plaats had. Men diende dus van de uitwijking, bij deze opstelling gevonden, die uitwijking af te trekken, waarvan de grootte vastgesteld was bij de waarnemingen met gedoode kiemplanten; de rest van de uitwijking was dan de maat van de warmteontwikkeling bij de kieming.

Deze laatste werd nagegaan bij verschillende temperaturen en voor verschillende kiemingsstadiën. Door de bovenbesproken complicaties was het aantal foutenbronnen betrekkelijk zeer groot, wat vooral aan het licht trad bij de enkele parallel-bepalingen, die werden uitgevoerd, zoodat men van de, in onderstaande tabel samengevatte waarden dan ook eerder een benadering van de afgestane hoeveelheid warmte mocht verwachten, dan wel een juiste maat daarvan. Vooral

bij de lagere waarden moesten deze invloeden naar verhouding zeer groot zijn.

Aantal caloriën per uur afgestaan, berekend per KG. aanvangsgewicht.

Temp.	Op den 2en dag der kieming	Op den 3en dag der kieming	Op den 4en dag der kieming	Op den 5en dag der kieming	Op den 6en dag der kieming	Op den 7en dag der kieming
20°		710	2143	2790		2869
25°	363	540	2938	2977 3455	4341	
30°			4999 6313	6790		
35°		752		7326	7575	
40°				5689	6847	

Uit de gevonden waarden bleek dus, dat de warmte-ontwikkeling op den tweeden en derden dag nog gering was, in vergelijking van die in latere kiemingsstadiën. Tusschen den derden en vierden

Aantal caloriën per uur afgestaan, berekend per K.G. aanvangsgewicht.

Temp.	Op den 4en dag	5en dag	6en dag	7en dag	Gemiddelde
20°	2143	2790		2869	**2601**
25°	2938	2977 3455	4341		**3428**
30°	4999 6313	6790			**6034**
35°		7326	7575		**7450**
40°		5689	6847		**6268**

dag was de warmteontwikkeling plotseling sterk toegenomen, waarschijnlijk steeg deze ook gedurende de volgende dagen nog langzaam. De betrekkelijk kleine verschillen echter van den vierden tot den zevenden dag maakten het geoorloofd hier een gemiddelde te berekenen voor deze kiemingsperiode.

De warmteontwikkeling ondervond dus een sterken invloed van de omringende temperatuur; bij een stijging van 10° nam de hoeveelheid ontwikkelde warmte meer dan tweemaal in grootte toe.

Bij 40° was de warmteontwikkeling verminderd, een bewijs voor den schadelijken invloed van deze temperatuur.

Ten slotte kan men een vergelijking maken tusschen het aantal caloriën als warmte per KG. aanvangsgewicht afgestaan, en het energieverlies, uit de verbrandingswarmte afgeleid.

Deze vergelijking was alleen uit te voeren voor een temperatuur van 20°, omdat hierbij de kieming steeds had plaats gehad, zoodat de verbrandingswarmte alleen op de processen bij deze temperatuur betrekking had.

Energieverlies per uur per Kg. aanvangsgewicht.

Bij 20°	Door warmte-afgifte	Berekend uit de verbrandingswarmte
Op den 2en dag		83 Cal.
„ „ 3en „	710 Cal.	1417 „
„ „ 4en „	2143 „	2250 „
„ „ 5en „	2790 „	3833 „
„ „ 6en „		4000 „
„ „ 7en „	2869 „	7500 „

De totale hoeveelheid chemische energie, die bij de kieming in vrijheid werd gesteld, was dus steeds grooter dan de hoeveelheid energie, als warmte aan de omgeving afgestaan. Een gedeelte van de vrije energie, bij de kiemingsprocessen beschikbaar gekomen, was dus klaarblijkelijk voor andere doeleinden (osmose enz.) gebruikt, dan om uitsluitend als warmte te worden afgestaan.

Alleen voor den tweeden dag was dit twijfelachtig; de warmteontwikkeling op dien dag was niet bepaald; het energieverlies, uit de verbrandingswarmte berekend, was in dit stadium echter zóó gering, dat het zeer goed mogelijk zou zijn, dat de warmteontwikkeling op dat oogenblik grooter was. Mocht het later misschien

blijken, dat dit inderdaad het geval is, dan zou dit ook zeer verklaarbaar zijn. In dit begin der kieming toch zal hoofdzakelijk imbibitie plaats hebben, zoodat de warmteontwikkeling hier volstrekt niet onverbreekbaar met chemische omzettingen behoeft verbonden te zijn.

De resultaten van dit onderzoek zijn dus in het kort deze:

Zoowel het energieverlies, berekend uit de verbrandingswarmte, als de warmteontwikkeling nemen toe in grootte met den kiemingsduur.

Beide zijn in het begin der kieming gering, om voornamelijk op den derden dag plotseling sterk toe te nemen.

De warmteontwikkeling is sterk afhankelijk van de temperatuur der omgeving.

Het optimum der warmteontwikkeling ligt ongeveer bij 35°.

Het totale energieverlies gedurende de kieming bij 20° overtreft het energieverlies door warmteafgifte bij deze zelfde temperatuur.

Utrecht. *Botanisch Laboratorium*

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt aan: „*Onderzoekingen verricht met ondersteuning van het* VAN DER WAALS-*fonds N°.* 7. Prof. PH. KOHNSTAMM *en* K. W. WALSTRA. *Isothermmetingen van waterstof bij* 20° *C. en* 15°.5 *C.*"

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. *Keuze der stof en der temperatuur.*

Met het instrumentarium, in N°. 5 en 6 dezer reeks beschreven, hebben wij metingen van waterstofisothermen verricht bij 20° C. en 15°.5 C. Deze keuze werd geleid door de volgende overwegingen. Gelijk wij reeds in den aanhef van Meded. N°. 5 uiteenzetten, was een der drijfveeren van ons onderzoek de wensch om een nauwkeurige vergelijking met de door AMAGAT verkregen uitkomsten tot stand te brengen. Onze eerste bedoeling was de luchtisothermen van AMAGAT opnieuw te bepalen; daarbij stuitten we echter op eigenaardige moeilijkheden. Telkenmale nl. wanneer een meetbuis op de in de vroegere Mededeeling beschreven wijze met lucht gevuld was, en daarna gedurende eenige uren op hoogen druk (boven 1500 atm.) was gelaten, bleek zij na dien tijd voor nauwkeurige metingen geheel ongeschikt. Bij het openen van den toestel bleek de kwik

dan geheel vervuild te zijn, terwijl ook de glazen buis en de platina-contacten met een dikken zwarten aanslag waren bedekt.

Hoewel met het oog op de proeven van AMAGAT moeilijk kon aangenomen worden, dat deze aanslag gevormd werd door kwikoxyd, ontstaan door de inwerking van de zuurstof op het kwik, konden proefnemingen van allerlei aard toch geen andere oorzaak doen vermoeden. De onderstelling, dat bij den hoogen druk amalgameering van het platina optrad, bleek onjuist, want in dezen aanslag kon geen spoor van een ander metaal dan kwik worden aangetoond. Ook de vochtigheidstoestand van de lucht bleek geheel zonder invloed. Toen ten slotte bleek, dat zoowel vulling met waterstof als met stikstof geen spoor van dezen aanslag opleverden, moesten wij dan ook besluiten, dat wij hier inderdaad te doen hadden met hetzelfde verschijnsel, dat KUENEN en ROBSON [1]) en KEESOM [2]) bij het gebruik van gesloten luchtmanometers hadden waargenomen. Dat nl. bij drukkingen van omstreeks 100 atm. zuurstof en kwik op elkaar inwerken. Terwijl KEESOM echter een langzame inwerking beschrijft, die eerst na verloop van maanden tot duidelijke uiting komt, konden wij wegens de zoo zeer veel hoogere drukken reeds na enkele uren met zekerheid de vorming van kwikoxyde aantoonen.

Hoe het komt dat AMAGAT, noch bij de bepaling van zijn luchtisothermen, noch bij die van zuurstof last gehad heeft van deze inwerking, kunnen wij niet verklaren. Nadat wij haar eenmaal vastgesteld hadden, was voor ons natuurlijk het gebruik van zuurstof en zuurstofmengsels uitgesloten. Wij besloten daarom eerst tot metingen van waterstof over te gaan, die het gemakkelijkst in zeer zuiveren toestand te verkrijgen is. De keuze van de temperatuur onzer metingen werd geleid door den wensch een direkte vergelijking en aansluiting te verkrijgen met de metingen van AMAGAT eenerzijds, de zeer nauwkeurige metingen van SCHALKWIJK bij lage drukkingen anderzijds.

§ 2. *Vulling van den toestel met zuivere waterstof.*

De meeste van onze bepalingen zijn verricht met waterstof herkomstig uit de fabriek „*Electro*" te Amsterdam, die electrolytisch bereide waterstof in groote bussen gecomprimeerd in den handel brengt. Voor de verdere zuivering en de vulling van den toestel met het gezuiverde gas werd gebruik gemaakt van de opstelling, waarvan fig. 12 een schematische voorstelling geeft. Zij sluit bij *l* aan het meest linksche gedeelte van fig. 6 aan.

---

[1]) Phil. Mag. Jan. 1902, p. 150.

[2]) Diss. p. 50—53. Stelling III.

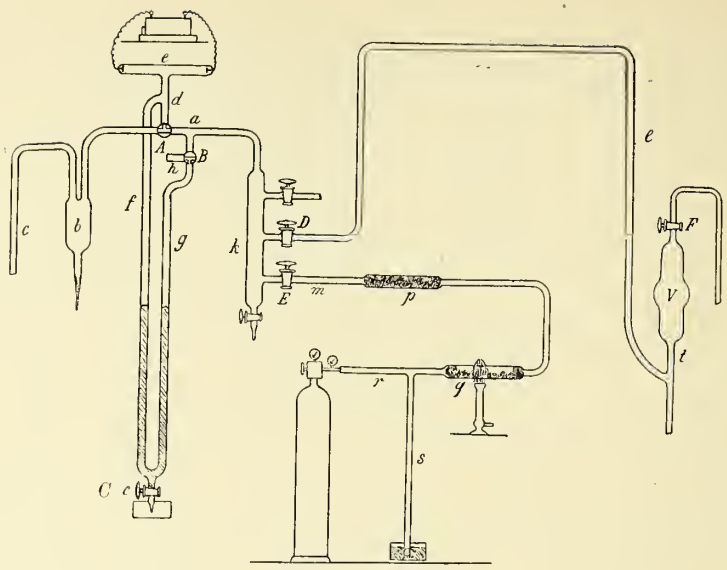


Fig. 12.

Een horizontale glazen buis a gaat links via een noodreservoir b over in een verticale buis c, die met behulp van een glazen veer en een slijpstuk luchtdicht op de Gaedepomp kan bevestigd worden. In het midden van de buis a is een driewegkraan A, die tot een verticale buis d toegang geeft. Op d is een buis e aangesmolten, voorzien van kathode en anode, die met den secundairen draad van een Ruhmkorffklos in verbinding zijn. De primaire draad wordt eenvoudig op de lichtleiding geschakeld achter een gloeilampje. De beteekenis van deze buis zal straks vermeld worden. Aan d bevindt zich een naar beneden omgebogen zijbuis f, die als een der beenen van een hevelbarometer kan beschouwd worden. Het andere been g van den barometer is dan aan het rechterdeel van de buis a gelascht. Hierin bevindt zich nog een driewegkraan B met een zijbuisje h. Om het kwik gemakkelijk in de barometerbuizen te kunnen zuigen, resp. uit te laten, is nog onderaan in den overgang van f naar g een verticaal buisje met kraan C aangebracht. Op de buizen f en g, die tot halver hoogte met kwik gevuld zijn, zijn millimeterverdeelingen tot een hoogte van 1 M. geëtst. Om de kwikspiegels tot op grooten afstand zichtbaar te maken is er voor gezorgd, dat een lampje achter deze buizen op en neer geschoven kan worden, terwijl een reep matglas tusschen het lampje en de buizen de warmte tegenhoudt en het licht meer diffuus maakt. Rechts van de plaats, waar de buis g in a uitkomt, is de laatste naar beneden omgebogen, en gaat over in een wijdere buis k.

Aan deze buis bevinden zich vier zijbuizen, welke alle door kranen met kwiksluitingen kunnen worden afgesloten. Voor de vulling met één enkel gas is de aanwezigheid van twee dezer zijbuizen voldoende, nl. l en m, resp. met de kranen D en E. De buis l gaat, zooals uit de fig. blijkt, naar het mengvat, waarin het normaalvolume bij 1 Atmosfeer kan bepaald worden. De buis m leidt via de zuiveringstoestellen naar het gasreservoir. Dit gasreservoir is in casu een bus waterstof als boven genoemd. De caoutchoucslang, die aan den drukregelaar verbonden is, wordt aan den anderen kant met solution vastgemaakt aan een horizontale glazen buis r. Deze buis r heeft een verticale zijbuis s, $\pm$ 1 M. lang en beneden uitloopende in een bak met kwik. Verder is r verbonden door middel van een slang aan een buis van hardglas q, die met platina-asbest is gevuld. Deze buis is met een slang aan een gewone glazen droogbuis p, met phosphorpentoxyde, verbonden, en de laatste buis staat weer met een slang in verbinding met de reeds genoemde buis m. Alle sluitingen van caoutchouc op glas zijn met solution verzekerd.

Ten einde nu de meetbuis met zuivere waterstof te vullen, worden na de reeds genoemde verrichtingen (Med. N°. 6 p. 813) de kranen E, D en F geopend. De driewegkraan A staat zoo, dat beide kanten van a met d gemeenschap hebben. De driewegkraan B sluit de buis g van boven af. Stand I.

De waterstraal- of oliepomp wordt als voorpomp in werking gesteld, waarna de Gaede-pomp de evacuatie voltooit. Bij voldoende luchtverdunning wordt de kraan E gesloten, en de ledige buizen m, p, q en r worden met waterstof uit de bus gevuld. Het kwik, dat in de buis s inmiddels tot barometerhoogte is gestegen, zal dalen; het kwikverschil in de buizen f en g wijst nog steeds den barometerstand aan[1]). De hardglazen buis q wordt nu verhit, tot het platina-asbest begint te gloeien. De kraan E wordt langzaam geopend. En terwijl het gas in de ledige ruimte k en verder stroomt, wordt de waterstofbus weer geopend, zoodat de druk in de buizen m, p, q en r steeds $\pm$ 1 atm. blijft. Dit is wenschelijk, omdat bij te groote verdunning de gloeiende hardglazen buis q indeukt, en spoedig bezwijkt. Het gas, dat door m naar de verschillende buizen stroomt, is nagenoeg zuiver, want de zuurstof, voor zoover ze in de electrolytische-fabriekswaterstof aanwezig is, wordt door de katalytische werking van gloeiend platina-asbest geheel met waterstof tot water verbonden, en het gevormde water wordt in de phosphorpentoxydebuis p geheel teruggehouden. Wanneer het kwik in f en

[1]) Wegens een eventueel te hoogen druk zouden nu de buizen m, p, q en r kunnen springen, indien niet de open buis s met kwikveiligheid was aangebracht.

g weer even hoog staat, kan worden aangenomen, dat alles met waterstof van één atmospheer gevuld is. De kraan E wordt nu weer gesloten; k en de verdere buizen worden weer geëvacueerd. Een idee omtrent de zuiverheid van het gas, dat zich na de eerste vulling in de buizen bevond, wordt ons nu gegeven, door de ontladingen in de kathodestralenbuis e. Zoolang sporen zuurstof nog de waterstof verontreinigen, (dit is met lucht — en dit blijkt dan tevens — de eenig mogelijke verontreiniging) zal de buis met rood licht gevuld zijn. Wanneer zuivere waterstof de buizen gevuld heeft, zal het licht de bekende rijstkleur vertoonen. Omtrent den bereikten graad van verdunning kan dan tevens een oordeel geveld worden, en tevens over de sluiting van verschillende kranen en koppelingen.

De buizen worden dan weer met gezuiverde waterstof gevuld, en na nog eene evacuatie en vulling, mag men veilig aannemen, dat de zuiverheid van het gas in alle buizen voldoende is. Dan wordt de kraan D gesloten, de kwikpeer (zie pag. 813) omhoog geheschen, en de zuivere waterstof bevindt zich in den eersten „druktrap" (zie pag. 809). Nu werd voor de controle steeds nog eens de kraan E gesloten, en het gedeelte der buizen k, a, g, d, f en e ledig gepompt, om door middel van de kleur van het ontladingslicht de zuiverheid van het gas, waarmee gewerkt zal worden, te kunnen constateeren.

Wil men, 't geen nog niet behoefde te geschieden, (p. 816) eerst het normaalvolume van het gas bij $\pm$ 1 Atm. bepalen, alvorens het in den eersten „druktrap" te brengen, dan moet voor de laatste vulling F gesloten worden. Het hoogteverschil tusschen de kwikniveau's in l en t, alsmede de temperatuur van den thermostaat moeten bepaald worden. De barometerstand kan met den hevelbarometer f, g afgelezen worden [1]). Maar nu moet de buis l met de buitenlucht in gemeenschap staan. Men kan dit gedaan krijgen door de kranen A en B 90° in pos., resp. negatieven zin te draaien. (Stand II). De buis l komt dan via k en h met de buitenlucht in verbinding. Met g blijft dit het geval. Maar om te verhinderen, dat de buizen d en f nu met de buitenlucht gemeenschap krijgen, moet ook de kraan A gedraaid worden, maar in tegengestelden zin. Het bepalen van het normaalvolume in V heeft echter, gelijk gezegd, alleen zin, indien men eene gashoeveelheid quantitatief wenscht over te brengen naar de meetbuis, hetgeen nog niet geschied is.

Om te controleeren of aldus voldoend zuivere waterstof is verkregen, hebben wij ook eene serie metingen gedaan met gedistilleerde waterstof uit het Leidsche laboratorium. De hoeveelheid bijmengselen in deze

[1]) Door middel van een kathetometer en de op de buizen geëtste schaalverdeelingen.

waterstof was door Prof. KAMERLINGH ONNES op hoogstens $\frac{1}{5000}$ geschat.

Wij maken gaarne van deze gelegenheid gebruik om Prof. ONNES onzen hartelijken dank te betuigen voor zijne welwillendheid. Bij het vullen met dit gas konden de zuiveringsapparaten veilig weggelaten worden; het busje werd dus onmiddellijk aan de buis *m* verbonden. De resultaten nu van de metingen met dit gas stemden binnen de grenzen der waarnemingsfouten overeen met de uitkomsten, die verkregen werden met het door ons op de bovenbeschreven wijze gezuiverde gas.

§ 3, *De metingen.*

Hoe nu het gas langs de verschillende „druktrappen" in de meetbuis gebracht wordt, is reeds boven beschreven. Ook hoe dan de temperatuur constant gehouden wordt. Dit is zichtbaar aan den uitslag van den galvanometer, die in de Wheatstone-brug is opgesteld. Ter oriënteering wordt de druk, waarbij de galvanometernaald uitslaat, op den manometer afgelezen, en een daarmede correspondeerend aantal gewichten wordt op de roteerende drukbalans geplaatst, nadat deze met de buizen in communicatie gebracht is. Wordt het aantal roteerende gewichten te groot, dan wordt daarvan weer afgenomen, tot de galvanometernaald in den oorspronkelijken nulstand teruggekeerd is. Ten slotte bereikt men een eindtoestand, waarin het opleggen van 50 gram op de roteerende gewichten de naald doet uitslaan, terwijl na het wegnemen van dat gewicht de naald terugkeert in den evenwichtstand.

De nauwkeurigheid, waarmede aldus de drukken op de kleine en de groote drukbalans gemeten worden, bedraagt tot 900 Atmosferen toe meestal deze 25 gram. Bij het meten met de kleine drukbalans, die tot 250 K.G. per c.M.^{2} gaat, kan men met het opleggen en afnemen van 10 gram, en zelfs als de contacten goed schoon zijn met minder, de galvanometernaald doen uitwijken en terugkeeren. Daar echter 25 gr. reeds een nauwkeurigheid van 1 op 10.000 beteekent, die uit hoofde van andere foutenbronnen toch niet wordt bereikt, heeft het geen zin bij de bepaling van den druk zoover te gaan. Wij vermelden het feit dan ook alleen ter beoordeeling van de zeer groote nauwkeurigheid der drukbalans voor relatieve drukmetingen.

Wanneer men aldus ééne drukmeting heeft verricht, wordt de druk verhoogd. De galvanometernaald, die nu voordurend zou blijven uitslaan, moet weer op nul gebracht worden, omdat men nu een anderen weerstand van den volumedraad meet.

Zoo wordt telkens bij elk platina-contact in de meetbuis de druk bij het daarbij behoorende volume bepaald. Dan wordt de druk verlaagd, zoodat men twee waarnemingsreeksen van dezelfde uitkomsten moet krijgen, maar de eene bij stijgenden, de andere bij dalenden druk doorloopen. De drukverschillen bij twee correspondeerende waarnemingen van twee dergelijke reeksen bedroegen zelden meer dan 50 gram. Er moet natuurlijk steeds gemeten worden, wanneer de temperatuurverschillen binnen en buiten de meetbuis zich vereffend hebben. Dit is geschied, wanneer de weerstand van den temperatuurdraad (Verg. Med. 6 p. 819) constant geworden is.

Bij het meten van de hoogste drukken, dus bij het gebruiken van den grooten „kop" van de drukbalans, d.i. tusschen 1200 en 2400 atmosferen, wordt de nauwkeurigheid der drukmeting geringer, voornamelijk door het viskeuzer worden van de als overdrachtvloeistof gebruikte minerale olie. Toch blijft de te maken fout zeker beneden $^1/_{2000}$.

§ 4. *Bepalingen tusschen* 2 *en* 200 *Atm.*

Gelijk reeds in Med. 6 vermeld werd, (p. 816) lieten onvoorziene moeilijkheden niet toe het normaalvolume der gebruikte hoeveelheid in den toestel zelf te bepalen. Voor de bepaling der isotherm van 20° C konden wij ter berekening van het normaalvolume gebruik maken van Schalkwijk's metingen gelijk uit de bespreking onzer uitkomsten duidelijk zal worden. Voor 15°.5 C ontbraken zulke gegevens. En om nu toch een zuivere vergelijking met Amagat's metingen te kunnen doorvoeren, hebben wij bij die temperatuur zelf metingen bij lagere drukken verricht. Op die wijze werd dan tevens een contrôle verkregen, of de uit de metingen afgeleide vergelijking voor lage drukken mag worden geëxtrapoleerd.

We komen op deze punten terug bij de bespreking onzer uitkomsten en geven hier eerst nog een beschrijving ook van deze metingen.

Daar wij weer een groote hoeveelheid gas wenschten te gebruiken, werd het in de groote opstelling gebezigde ijzeren vat D als persbus gebruikt. We konden dan den piëzometer met eene hoeveelheid gas van de orde van 1 Liter bij 1 Atmospheer vullen.

De piëzometer bestaat oorspronkelijk uit twee stukken. Het bovenste gedeelte was als het bovenreservoir onzer gewone meetbuizen. Bovenaan bij a (fig. 13) bevinden zich 4 geëtste streepjes, om de buis schoon te kunnen maken. Hieronder is een verwijding b; daaronder een ingesmolten platinadraad c en ten slotte een geëtste schaalverdeeling d. Deze buis werd aan eene capillair gelascht en omgebogen. In

het omgebogen deel is een platinadraad ingesmolten. Hier kan een stroom ingaan en door het kwik bij het hooger ingesmolten draadje uitkomen. Wanneer we aan de zijbuis eene schaalverdeeling bevestigen en het geheel met kwik vullen en in een waterbad plaatsen, is weer eene zeer nauwkeurige ijking mogelijk als in Med. 5 p. 692 werd beschreven. Eerst ijken we de afstanden der geëtste streepjes. Dan het volume van deze streepjes af tot aan den ingesmolten draad, en vervolgens van hier tot aan de geëtste schaalverdeeling, en deze verdeeling zelve.

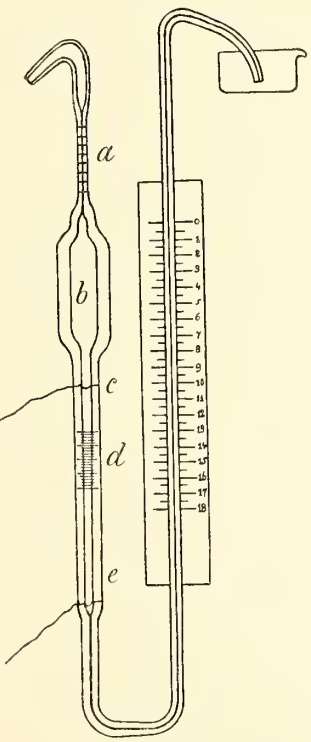


Fig. 13.

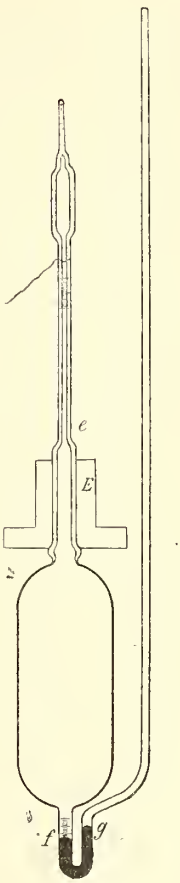


Fig. 14.

Het groote reservoir, dat aan het bovenstuk moet komen, wordt, nadat dit bovenstuk er aangelascht is, gecalibreerd door het volume van de schaalverdeeling af op het bovenstuk tot aan de verdeeling onder aan op het onderstuk met kwik uit te wegen.

We kennen nu in voldoende mate nauwkeurig het volume van de geëtste streepjes tot aan den ingesmolten draad, en van hier af tot de schaalverdeeling onder het groote reservoir. De buis wordt

nu bij het bovenste streepje dichtgesmolten en onder wordt een omgebogen buis aangelascht. Van te voren is bij e de overpijp E van de persbus vastgekit en nadat een paar druppels kwik in het groote reservoir gebracht zijn, wordt de buis liggende geëvacueerd en gevuld. Is de buis met zuivere waterstof gevuld, dan wordt ze recht op gesteld en de kwikdruppels sluiten het gas van de buitenlucht af. Het geheel wordt daarna in een waterbad van 15°5 gebracht, terwijl het hoogteverschil van de kwik in de buizen f en g wordt afgelezen. Daar het volume tot de schaalverdeeling, en deze eveneens, geijkt is, kennen we thans van een afgepaste hoeveelheid waterstof het volume bij omstreeks 1 Atm. en de gewenschte temperatuur. Om den druk nauwkeurig te bepalen moet natuurlijk ook de druk der buitenlucht bepaald worden, waarbij de hevelbarometer (pag. 1368) weer dienst doet.

De zijbuis kan nu verder gemist worden, want deze diende slechts om het kwik onder in de buizen tegen het water te beschermen. Zij wordt bij g afgeslagen, en nadat het nog resteerende buisje geheel met kwik gevuld is, wordt het geheel in de met kwik gevulde persbus gestoken. De persbus wordt gesloten en aan de perspomp verbonden, welke verbinding ook in gemeenschap staat met de drukbalans. Met een caoutchouc-stop wordt om het uitstekende deel een glazen cylinder met onder en boven een zijbuis bevestigd, zoodat water van 15.°5 uit een thermostaat het gas op de gewenschte temperatuur houdt. Den stroom sloten we aan op de ijzeren persbus; hij ging vervolgens door het kwik en indien de gewenschte hoogte bereikt was door het platinadradraadje verder. Met de drukbalans kon nu de druk, waarbij het platinadraadje bereikt wordt, dat is dus de druk, waarbij het gasvolume tot het bovenste gedeelte verkleind is, zeer nauwkeurig bepaald worden.

§ 5. *Correcties.*

Aan de experimenteele resultaten verkregen op de bovenbeschreven wijze behooren nu nog eenige correcties te worden aangebracht. Vooreerst wordt bij de ijking het volume verkregen in gr. kwik van een bepaalde temperatuur. Om deze getallen tot het juiste volume in cM^3 te herleiden moeten twee herleidingen worden toegepast. Er dient een herleiding plaats te hebben op cM^3 door het getal in gr. kwik te deelen door het s.g. van kwik bij de temperaturen der ijking. Voor deze herleiding werd gebruikt het s. g. van kwik volgens de opgave van Landolt en Börnstein. Vervolgens moet rekening gehouden worden met de compressibiliteit van het glas der meetbuis. De ijking geschiedt bij 1 Atm., bij de meting is de buis aan een alzijdigen

druk blootgesteld tengevolge waarvan het volume afneemt. Daar het hier slechts een geringe correctie geldt, hebben wij gemeend voor onze eerste berekeningen te kunnen volstaan met de compressibiliteit van ons glas gelijk te nemen aan de door AMAGAT bepaalde waarde. Wij hebben den compressibiliteitsfactor dus op 22×10^{-7} gesteld, en aangenomen, dat deze grootheid tusschen 1 en 2500 atm. constant is.

Ook aan de direkt afgelezen waarden van den druk dienen verschillende correcties te worden aangebracht. De aan de drukbalans afgelezen gewichten in KG. dienen vooreerst, door rekening te houden met de grootte der functioneerende doorsnede, herleid te worden tot KG. per cM^2. In afwachting van de in onze eerste mededeeling p. 684 besproken vergelijking der kleine drukbalans met een open manometer van voldoende capaciteit, hebben wij aangenomen, dat de functioneerende diameter dier kleine balans, waarvan de zuiger zoo nauwkeurig mogelijk op 1 cM^2 doorsnede ingeslepen is, inderdaad 1 cM^2 bedraagt.

Sedert wij onze eerste mededeeling schreven heeft de kennismaking met het onderzoek van GEORG KLEIN [1]) ons versterkt in onze overtuiging, dat wij aldus geen groote fouten kunnen maken. Volgens zijn onderzoekingen [2]) bedraagt de fout door de verwaarloozing van het verschil tusschen zuiger- en cylinderdoorsnede bij de balans van SCHÄFFER en BUDENBERG hoogstens $0.1^0/_{00}$, en de afwijking van de aangegeven en de direct gemeten waarde van het verschil der beide zuigerdoorsneden is in het door hem onderzochte geval $0.4^0/_{00}$.

De groote drukbalans kon nu met de kleine drukbalans vergeleken worden door dezelfde punt van de isotherm in de buurt van 250 atm. eerst met de eene en dan met de andere te meten. De meetbuis met den daarmede in verbinding staanden galvanometer enz. dient dan dus eenvoudig als manoscoop, om te beoordeelen wanneer bij het gebruik der beide balansen de druk juist gelijk is. Uit enkele waarnemingen op deze wijze verricht bleek nu, dat als de doorsnede der kleine balans $= 1$ cM^2 gesteld wordt, de doorsnede van den kleinen kop der groote balans binnen de grenzen der waarnemingsfouten ook gelijk 1 cM^2 moet gesteld worden. Daar de waarnemingsfouten bij deze drukken gelijk wij boven reeds aangaven, zeer klein zijn en zeker beneden $0.2^0/_{00}$ blijven, is deze uitkomst een nieuwe bevestiging van de uitnemende afwerking der SCHÄFFER en BUDENBERG drukbalansen, en geeft zij dus weer een versterking voor de juistheid der gemaakte onderstelling.

Op dezelfde wijze werd nu in de buurt van 1200 atm. een ver-

[1]) Untersuchung und kritik von Hochdruckmessern. Berlin 1909.

[2]) l. c p. 47.

gelijking gemaakt tusschen den kleinen en den grooten kop der groote drukbalans. 3 metingen gaven instede van het theoretische verhoudingsgetal 4, resp. de waarden 4.012, 4.015, 4.016 gemiddeld 4.014. De gewichten bij het gebruik van den grooten kop dienen dus met dit getal vermenigvuldigd te worden.

De aldus verkregen waarde voor den druk in den kop moet nu nog gecorrigeerd worden voor den overdruk van de atmosfeer en voor het hydrostatische drukverschil tusschen den kop der drukbalans en de meetbuis wegens de kwik- en oliezuilen. Deze vloeistofhoogten werden ten ruwe uitgemeten, waarbij natuurlijk 1 c.M. kwik meer of minder niet in aanmerking behoefde te worden genomen ; evenmin behoefde rekening te worden gehouden met schommelingen in den barometerstand.

Ten slotte moest de aldus verkregen druk worden herleid tot atmosferen van 1.0336 Kg. per c.M.^{2}

In tabel I geeft nu :

De kolom onder v_g het uitgewogen volume in gr. kwik
„ „ „ p_{kg} het aantal Kg. op de drukbalans
„ „ „ p_c de druk, gecorrigeerd voor hydrostatisch drukverschil in Kg. per c.M.^{2}
„ „ „ p de gecorrigeerde druk in atmosferen
„ „ „ β de verhouding van het volume bij 1 atm. en bij den gemeten druk ten gevolge der compressibiliteit van het glas.
„ „ „ βv_g het product van β en v_g
„ „ „ v het gecorrigeerde volume in c.M.^{3}
„ „ „ pv het product van p en v

TABEL I.
$^5/_6$ November 1912.
$t = 20°$.

v_g	p_{kg}	p_c	p	β	βv_g	v	pv
67.1491	195.850	194.750	188.419	0.99959	67.1216	4.95473	933.57
55.0632	245.400	244.300	236.358	0.99948	55.0346	4.06250	960.26
45.4959	306.575	306.175	296.222	0.99935	45.4663	3.35620	994.18
37.3710	390.200	389.800	377.123	0.99917	37.3400	2.75633	1039.49
31.0962	494.550	494.150	478.086	0.99895	31.0636	2.29302	1096.26
27.4110	587.000	586.600	567.531	0.99875	27.3756	2.02087	1146.91
22.7296	769.500	769.100	744.098	0.99836	22.6923	1.67508	1246.42
19.3102	992.625	992.225	959.970	0.99789	19.2695	1.42242	1365.48

TABEL I. *(Vervolg).*

21 November 1912.

$t = 20°$.

v_g	p_{kg}	p_c	p	β	βv_g	v	pv
90.3267	130.200	129.100	124.903	0.99973	90.3019	6.66580	832.58
87.5019	134.700	133.600	129.257	0.99972	87.4774	6.45734	834.66
85.4277	138.250	137.150	132.692	0.99971	85.4029	6.30420	836.52
43.7526	292.925	292.525	283.016	0.99938	43.7255	3.22769	913.49
34.5011	391.600	391.200	378.483	0.99917	34.4725	2.54466	963.11
25.0070	599.600	599.200	579.721	0.99872	24.9750	1.84358	1068.76

$^{11}/_{12}$ December 1912.

$t = 20°$.

60.4928	222.500	221.400	214.203	0.99953	60.4644	4.46331	956.05
58.0961	233.000	231.900	224.361	0.99951	58.0676	4.28639	961.70
55.9451	243.350	242.250	234.375	0.99948	55.9160	4.12756	967.40
53.7822	254.700	253.600	245.356	0.99946	53.7532	3.96791	973.55
48.5533	286.400	286.000	276.703	0.99939	48.5237	3.58188	991.07
45.9361	306.000	305.600	295.666	0.99935	45.9062	3.38867	1001.91
42.9934	331.450	331.050	320.288	0.99929	42.9629	3.17140	1015.72
39.4220	368.750	368.350	356.376	0.99922	39.3913	2.90775	1036.25
35.8492	415.575	415.175	401.679	0.99912	35.8177	2.64396	1061.99
22.0889	814.000	813.600	787.152	0.99827	22.0507	1.62772	1281.24

10 Februari 1913.

$t = 20°$.

65.7937	225.050	223.950	216.670	0.99952	65.7621	4.85437	1051.80
34.9813	485.200	484.800	469 040	0.99897	34.9453	2.57956	1209.92
27.9749	660.000	659.600	638.158	0.99860	27.9357	2.06214	1315.97
21.3924	995.000	994.600	962.268	0.99788	21.3470	1.57578	1516.32

TABEL I. *(Vervolg).*

$^{11}/_{12}$ Februari 1913.
$t = 20°$.

v_g	p_{kg}	p_c	p	β	βv_g	v	pv
65.7937	220.200	219.100	211.929	0 99953	65.7628	4.85443	1029.03
34.9813	472.950	472.550	457.188	0.99899	34.9460	2.57962	1179.37
27.9749	641.825	641.425	620.574	0.99863	27.9366	2.06220	1279.75
21.3924	964.100	963.700	932.372	0.99795	21.3486	1.57589	1469.32
14 4836	487.750	1960.3	1896 6	0.99583	14.4232	1.06468	2019.27

13 Februari 1913.
$t = 20$.

65.7937	196.850	195.750	189.391	0.99958	65.7661	4.85467	919.42
34.9813	416.300	415.900	402.382	0.99911	34.9502	2.57993	1038.14
27.9749	558.800	558.400	540.251	0.99881	27.9416	2.06257	1114.30
14.4836	400.250	1609.1	1556.8	0.99658	14.4341	1.06548	1658.74

$^{22}/_{24}$ April 1913.
$t = 20°$.

36.1414	351.450	351.050	339.643	0.99925	10.7858	2.6659	905.45
32.4244	402.700	402.300	389.221	0.99914	13.7748	2.3914	930.79
21.1098	720.400	720.000	696.590	0.99847	17.2937	1.5559	1083.89
17.3297	980.000	979.600	947.755	0.99792	21.0775	1.2765	1209.81
13.8172	361.000	1451.5	1404.3	0.99692	32.3965	1.0168	1427.89
10.8401	587.750	2361.7	2284.9	0.99497	36.1143	0.7962	1819.24

$^{22}/_{24}$ April 1913.
$t = 15°.5$.

36.1414	345.900	345.500	334.272	0.99926	10.7864	2.6659	891.16
32.4244	395.950	395.550	382.691	0.99916	12.0677	2.3914	915.20
21.1098	708.200	707.800	684.791	0.99849	13.7753	1.5559	1065.47
17.3297	964.100	963.700	932.374	0.99795	17.2942	1.2766	1190.26
13.8172	355.750	1430.4	1383.9	0.99695	21.0779	1.0168	1407.15
12 1097	457.000	1836.9	1777.2	0.99609	32.3972	0.8904	1582.42
10.8401	580.250	2331.6	2255.8	0.99504	36.1150	0.7962	1796.07

TABEL I. (*Vervolg*).

4 Juni 1913.

$t = 20°$.

v_g	p_{kg}	p_c	p	β	βv_g	v	pv
64.3346	141.800	140.700	136.13	0.99970	64.315	4.7476	646.28
59.8154	153.475	152.375	147.42	0.99968	59.796	4.4140	650.71
27.7963	370.500	370.100	358.07	0.99921	27.774	2.0502	734.12
21.2326	524.750	524.350	507.30	0.99888	21.209	1.5656	794.23
16.2658	766.100	765.700	740.81	0.99837	16.239	1.1987	888.01
12.1023	1236.000	1235.600	1195.4	0.99737	12.070	0.89097	1065.07

TABEL II.

November 1913.

$t = 15°.5$.

1.038[4]	484.6	503.19
97.91	5.4474	533.35

December 1913.

$t = 15°.5$.

1.000[4]	536.07	536:28
104.82	5.4474	570.99

Ten slotte geven wij in tabel II de beide waarnemingen bij 15°.5 voor de aansluiting bij atmosferendruk. De eerste kolom geeft den druk in atm., de tweede het volume in cM^3, de derde het produkt pv.

Amsterdam. *Nat. Lab. der Universiteit.*

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan getiteld: „*Een kubische involutie van de tweede klasse*".

1. Onder *klasse* van een kubische involutie in het vlak zullen wij verstaan het aantal puntenparen op een willekeurige rechte[1]). In een mededeeling aangeboden in de vergadering van 28 Februari 1914[2]) heb ik de kubische involuties der *eerste klasse* beschouwd en aangetoond, dat ze terug te brengen zijn tot *zes* hoofdsoorten. De

[1]) Dit is in overeenstemming met de benaming welke Caporali bij involutorische birationale transformaties heeft ingevoerd. (*Rend. Acc. Napoli*, 1879, p. 212).

[2]) „*Kubische involuties in het vlak*", Verslagen deel XXII, bl. 872.

driehoeken Δ, welke de drietallen van een involutie der eerste klasse tot hoekpunten hebben, behooren tevens tot een kubische involutie van rechten; de zijden van den Δ vormen een van haar groepen.

De kubische involuties der *tweede klasse* bezitten de kenmerkende eigenschap een pareninvolutie, anders gezegd, een involutorische birationale puntenverwantschap te bepalen. Immers, zij X, X', X'' een groep van een involutie (X^3) van de tweede klasse; op $X'X''$ ligt dan nog een paar Y', Y''; het punt Y, dat dit paar tot een drietal aanvult, is blijkbaar involutorisch aan X toegevoegd. In het volgende wordt een bepaalde (X^3) der tweede klasse nader beschouwd en de bijbehoorende involutorische verwantschap (XY) onderzocht.

2. Wij gaan uit van een bundel kegelsneden φ^2 met de basispunten A, B_1, B_2, B_3 en een bundel kubische krommen φ^3 met de basispunten $B_1, B_2, B_3, C_h (h = 1$ tot $6)$. De krommen φ^2 en φ^3, welke door een willekeurig punt X gaan, snijden elkaar nog in twee punten X', X'', welke wij aan X toevoegen. Daar de involuties I^2 en I^3, die op een rechte door de bundels (φ^2) en (φ^3) bepaald worden, twee paren X', X'' en Y', Y'' gemeen hebben, ontstaat hier een kubische involutie (X^3) van de *tweede klasse.*

De tien basispunten zijn *singuliere punten*, want ze behooren ieder tot ∞^1 groepen; omgekeerd is een singulier punt zeker een basispunt van een der bundels.

De puntenparen, welke met het singuliere punt A involutiedriehoeken Δ bepalen, liggen blijkbaar op de kromme α^3 van den bundel (φ^3), die door A gaat. Daar zij ingesneden worden door (φ^2), vormen zij een centrale involutie, d. w. z. de rechten $x = X'X''$ gaan door een punt T van α^3 (*tegenpunt* van het quadrupel $AB_1B_2B_3$).

Analoog liggen de paren X', X'', die aan C_h zijn toegevoegd, op de tot (φ^2) behoorende kegelsnede γ_h^2 door C_h; de rechten x komen samen in een punt M_h, het centrum der I^2.

Om de meetkundige plaats der paren te vinden, die met B_1 overeenkomen, voegen wij aan elke φ^3 de φ^2 toe, welke haar in B_1 aanraakt. De hierdoor projectief gemaakte bundels brengen een *kromme van den vijfden graad*, β^5_1, voort, die een drievoudig punt in B_1, dubbelpunten in B_2, B_3 heeft en door A en C_h gaat. Wordt de rechte $x = X'X''$ toegevoegd aan de rechte, welke de overeenkomstige krommen φ^3 en φ^2 in B_1 aanraakt, dan is daardoor een overeenkomst (1,1) verkregen tusschen de door x omhulde „*involutiekromme*" (x) en den stralenbundel B_1; hieruit volgt dat (x) een rationale kromme moet wezen. Daar door B_1 geen andere rechten

x kunnen gaan dan de raaklijnen aan $\beta^5{}_1$ in het drievoudige punt B_1, is (x) een *rationale kromme van de derde klasse*, bezit dus een dubbelraaklijn; hierop liggen twee paren der (X^3). Tot de raaklijnen van $(x)_3$ behooren de rechten AB_2 en AB_3.

Er zijn *drie singuliere rechten* $b_k = AB_k$; ieder van hen draagt een I^2 van paren X', X''. De overeenkomstige punten X liggen op de rechte $b_{mn} = B_m B_n$.

3. De *coïncidentiekromme* (meetkundige plaats der punten $X = X'$) heeft *drievoudige punten* in B_k en gaat door A en C_h. Met de singuliere kromme $\gamma^2{}_1$ heeft ze dus in A en B_k 10 punten gemeen; daar ze haar in C_1 aanraakt en tevens de coïncidenties der op $\gamma^2{}_1$ gelegen involutie (X', X'') bevat, is ze een kromme van den *zevenden graad*[1]), die door δ^7 zal aangeduid worden. Zij gaat door de 12 dubbelpunten van (φ^3) en de 3 punten $(b_k b_{lm})$.

Daar δ^7 met een φ^3, buiten B_k en C_h, zes punten gemeen heeft, bezit de involutie I^3 der in φ^3 beschreven Δ *zes* coïncidenties. Op analoge wijs blijkt dat de op α^3 en $\beta_k{}^5$ gelegen involuties I^2 ieder *vier* coïncidenties bezitten.

De dragers der coïncidenties omhullen een kromme (d) van de *klasse acht*; immers door A gaan vooreerst de rechten b_k, die ieder twee coïncidenties dragen, dus dubbelraaklijnen van (d) zijn, en verder de raaklijn in A aan α^3, die (d) in A zal aanraken.

4. Met de punten X van een rechte l komen de puntenparen X' en X'' van een kromme λ overeen, welke met l gemeen heeft de beide op l gelegen paren der (X^3) benevens de snijpunten van l en δ^7; dus is λ een kromme van den *graad elf*. Door te letten op de snijpunten van l met de singuliere krommen α^3, $\beta_k{}^5$ en $\gamma_h{}^2$ ziet men dat λ^{11} *driemaal* door A, *vijfmaal* door B_k en *tweemaal* door C_h gaat.

Op λ^{11} vormen X' en X'' een paar van een involutie; van de rechten $x = X'X''$ gaan er zes door A. Daarvan worden drie aangewezen door de snijpunten X van l en α^3, waarbij dan telkens X' in A ligt. De overige drie zijn de rechten b_k; ieder van hen bevat immers een paar X', X'' overeenkomende met het punt $X = (lb_{mn})$.

De door x omhulde kromme $(x)_6$ is rationaal, omdat wij x aan X kunnen toevoegen; zij heeft dus *tien dubbelraaklijnen*. Daar zulk een

[1]) Dit is in overeenstemming met deze bekende eigenschap: de meetkundige plaats der punten, waar een kromme φ^m van een bundel aangeraakt wordt door een kromme φ^n van een tweeden bundel, is een kromme van den graad $2(m+n)-3$.

dubbelraaklijn twee paren X', X'' en Y', Y'' draagt, volgt hieruit, dat de *involutie* (X, Y) op l tien paren bevat, dus van de *tiende klasse* is.

5. Laat men een rechte l om een punt E wentelen, dan beschrijven de op haar gelegen paren X', X'' en Y', Y'' een kromme ε^6, die tweemaal door E gaat en daar door de rechten EE' en EE' wordt aangeraakt. Op EA liggen twee punten X' en Y', die ieder met E een paar der (X^3) vormen; dus is A een dubbelpunt van ε^6. Om dezelfde reden heeft ε^6 dubbelpunten in B_k; ook bevat ze de punten C_h. Wegens de aanwezigheid van 5 *dubbelpunten* is ε^6 van de klasse 20, zoodat E op 16 van haar raaklijnen ligt. Hiervan bevatten 8 ieder een coïncidentie der (X^3); de overige 8 worden vertegenwoordigd door *vier dubbelraaklijnen*, dus rechten s, waarop de beide tot (X^3) behoorende paren zijn samengevallen. Hieruit volgt, dat de rechten s een kromme $(s)_4$ van de *vierde klasse* omhullen. Blijkbaar zijn de rechten s, die door A gaan, raaklijnen aan α^3. Analoog zijn de vier raaklijnen uit B_k naar $\beta_k{}^5$ de rechten s, die door B_k kunnen getrokken worden.

Buiten de singuliere punten hebben ε^6 en σ^7 16 punten gemeen; daartoe behooren de 8 coïncidenties waarvan de dragers d door E gaan. De overige 8 moeten punten X' wezen, die met het overeenkomstige punt X samenvallen zonder dat d door E gaat, d.w.z. zij behooren tot de meetkundige plaats ε_* der punten X, die de op ε^6 gelegen paren tot groepen van (X^3) aanvullen.

Daar E op drie der bij B_k behoorende rechten $x = X'X''$ ligt, is B_k een *drievoudig punt* van ε_*; analoog zijn A en C_h enkelvondige punten van die kromme, zoodat deze met ε^6 in de singuliere punten $2 + 3 \times 2 \times 3 + 6 = 26$ doorsneden heeft. Behalve de reeds boven aangewezen 8 punten van σ^7 hebben zij nog de punten E', E'' gemeen; wij besluiten dus, dat ε_* een kromme van den *zesden graad* moet wezen. Met de snijpunten X van $\varepsilon_*{}^6$ en l komen rechten x overeen, die door E gaan; hieruit volgt opnieuw dat x een kromme van de zesde klasse omhult, zoodra X de rechte l beschrijft.

6. Legt men E in C_1, dan wordt ε^6 vervangen door het samenstel van de singuliere kegelsnede $\gamma_1{}^2$ en een kromme $\gamma_1{}^4$, die een dubbelpunt in C_1 heeft en door de punten A, B_k, C_h gaat. De beide krommen hebben buiten A en B_k nog twee punten E', E'' gemeen; de rechten C_1E', C_1E'' raken γ_1 in C_1 en zijn blijkbaar de eenig mogelijke rechten s door C_1, hieruit volgt, dat C_1 een *dubbelpunt* is op de kromme $(s)_4$.

De bij C_1 behoorende kromme ε_*^6 wordt vertegenwoordigd door het samenstel van γ_1^2 en een kromme ${}^*\gamma_1^4$, welke dubbelpunten heeft in B_k. Dit kan, onafhankelijk van het bovenstaande, aldus gevonden worden. De transformatie, welke een punt X vervangt door de overeenkomstige punten X', X'', zet een rechte l om in een kromme γ^{11}, dus de kromme γ_1^4 in een figuur van den graad 44. Deze bestaat uit γ_1^4 zelf (want deze kromme draagt ∞^1 paren X,X'), tweemaal γ_1^2, de krommen α^3, $\beta^5 k$, $\gamma^2 h$ en tweemaal de meetkundige plaats van X''; deze is dus van den vierden graad.

Brengt men E in het centrum M_1 der op γ_1^2 gelegen I^2, dan gaat ε^6 over in γ_1^2 en een kromme μ_1^4 met dubbelpunt M_1. Deze zendt 6 raaklijnen door M_1, terwijl dit punt op 2 raaklijnen van γ_1^2 ligt; hieruit volgt opnieuw dat de rechten d een kromme der *achtste klasse* omhullen. Daar γ_1^2 met μ_1^4, buiten A en B_k om, vier punten gemeen heeft, die twee paren der I^2 moeten vormen, dus twee rechten s bepalen, is ook M_1 een *dubbelpunt* der kromme $(s)_4$.

Ligt E in A, dan bestaat ε^6 blijkbaar uit α^3 en de drie rechten b_k; terwijl ε_*^6 het samenstel is van α^3 en de drie rechten b_{mn}. Voor E in T wordt ε^6 vervangen door de figuur gevormd door α^3 en een kromme τ^3, die eveneens door T gaat en met α^3, behalve de vier punten A, Bk, nog twee met T collineair gelegen paren gemeen heeft; dus is ook T een *dubbelpunt* van $(s)_4$.

Voor Bk bestaat ε^6 uit βk^5 en de rechte BkA, ε_*^6 uit βk^5 en $B_m B_m$.

7. Overgaande tot de beschouwing van de involutorische verwantschap (X, Y) laten wij X de rechte l doorloopen en zoeken de meetkundige plaats der overeenkomstige punten Y. Op elke rechte $X'X''$ ligt een tweede paar Y', Y''; de krommen φ^2 en φ^3, die elkaar in de punten Y', Y'' snijden, zullen wij aan elkaar toevoegen. Om de kenmerkende getallen der daardoor tot stand gebrachte verwantschap te kunnen bepalen, beschouwen wij de involuties I^3 die op een kromme φ^2 of φ^3 gevormd worden door groepen van (X^3). De zijden der in een φ^2 beschreven Δ omhullen een kegelsnede; tot de 12 raaklijnen, welke deze kromme gemeen heeft met de bij λ^{11} behoorende involutiekromme $(x)_6$, moeten gerekend worden de beide rechten $X'X''$, waarvoor X een der snijpunten van l en φ^2 is. De overige 10 bevatten ieder een paar Y', Y''; dus wordt in de bedoelde verwantschap elke φ^2 toegevoegd aan 10 krommen φ^3.

De involutie I^3 op een φ^3 bezit een involutiekromme van de derde klasse; immers B_1 draagt vooreerst de rechte b_1, die een paar der I^3 bevat, en dan nog de rechten naar de beide punten, welke bepaald worden door de φ^2, die φ^3 in B_1 aanraakt. De snijpunten van l en

φ^3 leveren drie gemeenschappelijke raaklijnen van $(x)_3$ en $(x)_6$; er zijn dus 15 rechten, die een paar Y', Y'' dragen, zoodat de bedoelde verwantschap 15 krommen φ^2 aan φ^3 toevoegt.

Door deze verwantschap worden nu de punten van een rechte r in een verwantschap (30, 30) gerangschikt. Immers met de φ^2, die door een punt R van r gaat, komen overeen de 30 snijpunten R' van r met de 10 aan φ^2 toegevoegde krommen φ^3; omgekeerd levert de door R' gaande φ^3, door middel van de overeenkomstige 15 φ^2, 30 punten R. De snijpunten van overeenkomstige krommen vormen dus een figuur van den graad 60; deze bestaat evenwel uit twee deelen: de meetkundige plaats der paren Y', Y'' die op de raaklijnen der $(x)_6$ liggen en de meetkundige plaats der punten Y.

De eerste kan ook door den bundel (φ^2) en het stralenstelsel $(x)_6$ voortgebracht worden. Aan elke φ^2 wordt, krachtens de bovenstaande beschouwing, een tiental rechten x toegevoegd, die ieder slechts aan één φ^2 worden gekoppeld; daardoor ontstaat nu op r een (10, 12), zoodat de puntenparen Y', Y'' op een figuur van den graad 22 gelegen zijn. Voor de punten Y vinden wij dus een figuur van den graad 38; deze is samengesteld uit de drie rechten b_{mn} en een kromme van den graad 35. Immers met het snijpunt X van l en B_1B_2 komt overeen een paar X', X'' op AB_3; maar deze rechte draagt ∞^1 paren Y', Y'' en de overeenkomstige punten Y van B_1B_2 worden alle aan X toegevoegd. Afgezien van deze drie rechten wordt de rechte l door de birationale verwantschap (X, Y) omgezet in een kromme van den graad 35, λ^{35}. Deze snijdt l in 10 paren X, Y (§ 4) en in 15 coïncidenties $X = Y$. Er is dus een *coincidentiekromme* van den graad *vijftien*. De boven gevonden figuur van den graad 22 bestaat uit de drie rechten b_k en een kromme λ^{19}; immers met de kegelsnede (b_3, b_{12}) komt overeen de raaklijn b_3 van $(x)_6$.

8. Wij gaan nu de *fundamentaalkrommen* bepalen die aan de fundamentaalpunten A, B_k, C_h zijn toegevoegd. De involutiekrommen $(x)_3$ behoorende bij β_1^5 en β_2^5 (§ 2) hebben 9 raaklijnen gemeen; er zijn dus 9 rechten, waarvoor X in B_1 en Y in B_2 ligt. Hieruit volgt, dat de fundamentaalkromme van B_1 negenvoudige punten heeft in B_2 en B_3. Geen ander punt Y van de rechte B_2B_3 kan met een in B_1 gelegen punt X overeenkomen; de bedoelde kromme is dus van den *graad* 18. Zij heeft ook in B_1 een negenvoudig punt en gaat driemaal door elk der punten A en C_h; immers door T of M_h gaat één rechte, die een paar X', X'' van β_1^5 en een paar Y', Y'' van α^3 of γ_h^2 draagt, waardoor dan $B_1 = X$ overeenkomt met een in A of C_h gelegen punt Y.

De fundamentaalkromme van A is blijkbaar identiek met de kromme ε_{∞}^{6} (§ 5) behoorende bij het punt T; wij zullen haar door a^6 aanduiden. Daar a^3 met τ^3 twee paren gemeen heeft (§ 6) is A dubbelpunt van a^6. Dat a^6 door de punten C_h gaat en drievoudige punten in B_k heeft, volgt uit de beschouwing van de rechten TM_h en van de raaklijnen uit T aan de bij B_k behoorende $(x)_3$.

Op analoge wijs blijkt, dat de fundamentaalkromme van C_1 drievoudige punten in B_k, een dubbelpunt in C_1 heeft, door A en de overige punten C_h gaat en van den *zesden graad* is. Deze kromme is tevens de ε_{∞}^{6}, die bij M_1 behoort.

Wij kunnen nu opnieuw aantoonen, dat onze birationale verwantschap van den *graad* 35 is. Met het snijpunt X van twee rechten l komt overeen het punt Y, dat de beide krommen λ buiten de fundamentaalpunten gemeen hebben. Blijkens het bovenstaande gaat λ 18maal door B_k en 6maal door A en C_h; uit $1 + 3 \times 18^2 + + 7 \times 6^2 = 1225 = 35^2$ blijkt nu, dat λ een kromme van den graad 35 is.

Wiskunde. — De heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan getiteld: *„De quadrupelinvolutie der cotangentiale punten van een kubischen bundel.*

1. Wij beschouwen een bundel van kubische krommen (q^3), met de negen basispunten B_k. Op de kromme q^3, welke door een willekeurig punt P gaat, liggen drie punten P', P'', P''', die met P het tangentiaalpunt[1]) gemeen hebben; op deze wijs kunnen de punten van het vlak gerangschikt worden in de viertallen van een *involutie* (P^4) *van cotangentiale punten*. Wij zullen onderstellen, dat de bundel algemeen is, dus *twaalf* krommen met een dubbelpunt D_h bevat. Op zulk een kromme δ^3 bestaan alle groepen der (P^4) uit twee cotangentiale punten en het dubbel te tellen punt D. Blijkbaar zijn de 12 punten D de eenige *coïncidenties* der involutie; daar de verbindingslijn der in D vereenigde punten geheel onbepaald is, hebben de coïncidenties geen bepaalden drager. De punten D_h zijn tevens als *singuliere punten* te beschouwen; aan elk van hen is een involutie van paren P, P' toegevoegd, gelegen op de kromme δ_h^3, welke D_h tot dubbelpunt heeft.

2. Ook de negen basispunten B_k zijn *singulier*; aan ieder punt

[1]) Het tangentiaalpunt van P is het snijpunt van φ^3 met de rechte, die haar in P aanraakt.

B_k is een tripelinvolutie van punten P', P'', P''' toegevoegd, gelegen op een kromme β_k, waarvan wij den graad gaan bepalen.

Aan elke kromme φ^3 voegen wij de rechte b toe, welke haar in B aanraakt; daardoor ontstaat een projectiviteit tusschen den stralenbundel (b) en den kubischen bundel (φ^3). De voortgebrachte kromme τ^4 is de meetkundige plaats der tangentiaalpunten van B (*tangentiaalkromme* van B).

De rechte b, die een φ^3 in B raakt, snijdt haar nog in het tangentiaalpunt van B; dit is blijkbaar het eenige punt dat b met τ^4, buiten B om, gemeen heeft. Dus heeft τ^4 een *drievoudig punt* in B, en zijn er drie rechten b welke in B drie punten met de overeenkomstige kromme φ^3 gemeen hebben; d. w. z. B is *buigpunt* van *drie* krommen φ^3.

Beschouwen wij thans de tangentiaalkrommen $\tau^4{}_1$ en $\tau^4{}_2$, behoorende bij B_1 en B_2. Zij gaan beiden door de overige zeven basispunten, hebben dus, buiten de punten B, drie punten gemeen; er zijn dus drie krommen φ^3, waarop B_1 en B_2 hetzelfde tangentiaalpunt bezitten. Hieruit volgt, dat de bij B_1 behoorende singuliere kromme β_1 in elk der overige acht punten B drievoudige punten heeft; zij gaat niet door B_1 omdat (P^4) slechts in D_h coïncidenties bezit. Met een willekeurige φ^3 heeft β_1 nog de drie punten gemeen welke met B_1 een quadrupel vormen; in het geheel dus 27 punten. Bijgevolg liggen de bij B_1 behoorende tripels van (P^4) op een kromme van den *negenden graad*, die *driemaal* door elk der overige basispunten gaat.

Wij vonden dat B_1 en B_2 tot drie quadrupels behooren; de drie paren welke die quadrupels nog bevatten, behooren tot de singuliere krommen $\beta_1{}^9$ en $\beta_2{}^9$. Deze hebben bovendien in de zeven overige punten B_k 63 punten gemeen; de overige 12 gemeenschappelijke punten vinden wij in de singuliere punten D_h.

3. De meetkundige plaats der buigpunten I van (φ^3) bezit *drievoudige punten* in B_k, heeft dus met een willekeurige φ^3 $9\times3+9=36$ punten gemeen; zij is bijgevolg een kromme van den *twaalfden graad*, ι^{12}. Op een kromme δ^3 liggen slechts 3 buigpunten; wij besluiten hieruit, dat ι^{12} *dubbelpunten* in de twaalf punten D_h heeft; in elk dier punten hebben ι^{12} en δ^3 dezelfde raaklijnen.

De punten P', P'', P''' welke I tot tangentiaalpunt hebben, liggen in een rechte, de *harmonische poollijn* h van I; dus is ι^{12} de meetkundige plaats der punten, welke in (P^4) aan *lineaire tripels* zijn toegewezen.

De krommen $\beta_1{}^9$ en ι^{12} hebben in de singuliere punten B en D

$8 \cdot 3^2 + 12 \times 2 = 96$ punten gemeen; op β_1^9 liggen dus 12 punten I, zoodat B_1 tot 12 lineaire tripels behoort. Hieruit volgt terloops, dat de op β_1^9 gelegen involutie (P^3) een *involutiekromme* (p) van de *klasse twaalf* bezit; immers de rechte $p = P'P''$ zal slechts dan door B_1 gaan, als P''' een buigpunt is, terwijl P in B_1 ligt. Daar B_1 buigpunt is van drie φ^3, heeft (P^3) drie lineaire tripels, dus $(p)_{12}$ *drie drievoudige raaklijnen*.

De meetkundige plaats λ der lineaire tripels heeft, zooals bleek, 9 *twaalfvoudige punten* B; daar φ^3 negen buigpunten, dus 9 lineaire tripels draagt, heeft zij met λ $9 \times 12 + 9 \times 3 = 135$ punten gemeen. Dus liggen de *lineaire tripels op een kromme* λ^{45}.

4. Wij zullen nu de kromme ϱ beschouwen, waarin een rechte r wordt omgezet, wanneer men een punt P van r vervangt door de punten P', die met P een quadrupel vormen; kortheidshalve zullen wij van de transformatie (P, P') spreken. Letten wij op de snijpunten van r met β_k^9 en met ϑ_h^3, dan komen wij tot het besluit, dat ϱ *negenvoudige punten* in B_k en *drievoudige punten* in D_h heeft. Zij heeft dus met een φ^3 in B_k 81 punten gemeen; verder snijden deze krommen elkaar nog in de drie tripels, die overeenkomen met de snijpunten van φ^3 en r. Bijgevolg is ϱ een kromme van den *graad dertig*. Op een willekeurige rechte liggen dus *vijftien paren cotangentiale punten*.

Door de transformatie (P, P') wordt de kromme λ^{45}, welke de lineaire tripels bevat, omgezet in een figuur van den graad 1350. Deze bestaat uit tweemaal λ zelf, driemaal ι^{12}, twaalf maal de krommen β^9 en eenige malen de singuliere krommen ϑ^3. Nu is $2 \times 45 + 3 \times 12 + 9 \times 12 \times 9 = 1098$; de punten D leveren dus een figuur van den graad 252. Hieruit volgt, dat λ^{45} *zevenvoudige punten* in de 12 singuliere punten D bezit.

De paren P, P', welke collineair zijn met een punt E, liggen op een kromme ε^{33}, waarop E een drievoudig punt is; de raaklijnen in E gaan naar de punten van het door E bepaalde tripel der (P^4). De rechte EB_k snijdt β_k^9 in 9 punten P', die met B_k paren der (P^4) vormen; dus heeft ε^{33} *negenvoudige punten* in B_k.

De meetkundige plaats der paren P'', P''', die bij de paren P, P' van ε^{33} behooren, zullen wij door ε_* aanduiden. Daar E collineair is met 12 paren der op β_1^9 gelegen involutie (P^3), is B_1 een *twaalfvoudig punt* van ε_*.

Op een willekeurige φ^3 vormen de cotangentiale punten drie pareninvoluties en de dragers der paren van elk dier involuties omhullen een kromme van de derde klasse (kromme van Cayley). Dus is E

collineair met 9 paren P, P' van φ^3, en bevat deze kromme 9 paren van ε_*. Daar de beide krommen in B_k nog 9×12 punten gemeen hebben, dus in het geheel 126 punten, is ε_* een *kromme van den graad* 42.

De krommen ε^{33} en $\beta_1^{\,9}$ hebben in de punten B_k $(k = 1)$ $8 \times 9 \times 3$ punten gemeen; bovendien ontmoeten zij elkaar in 9 punten van EB_1 en in de 12 bovengenoemde paren P, P'. De overige 48 gemeenschappelijke punten moeten in D_h liggen; dus heeft ε^{33} *viervoudige punten* in de 12 singuliere punten D.

De krommen $\varepsilon_*^{\,42}$ en $\beta_1^{\,9}$ hebben in B_k $(k = 1)$ $8 \times 12 \times 3$ doorsneden; verder ontmoeten zij elkaar in de 9 paren P'', P''', behoorende bij de 9 op EB_1 gelegen punten P', en in de 12 punten P'', behoorende bij de 12 paren P, P' van $\beta_1^{\,9}$, welke collineair zijn met E. Dus moeten zij 60 doorsneden in D_h hebben; $\varepsilon_*^{\,42}$ heeft bijgevolg *vijfvoudige punten* in de 12 singuliere punten D.

De krommen $\varepsilon_*^{\,42}$ en ι^{12} hebben in B_k $9 \times 12 \times 3$, in D_h $12 \times 5 \times 2$ doorsneden, samen 444; de overige 60 liggen in buigpunten, waarvan de harmonische poollijnen door E gaan. In zulk een buigpunt I zal $\varepsilon_*^{\,42}$ een *drievoudig punt* bezitten, want de overeenkomstige poollijn h bevat een lineair tripel, dus drie paren van ε^{33}, zoodat I drie maal als punt van ε_* verschijnt. Bijgevolg draagt E 20 rechten h: de *harmonische poollijnen van* φ^3 *omhullen een kromme van de klasse twintig.*

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer G. J. Elias: *„Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2"*.

(Mede aangeboden door den Heer Kamerlingh Onnes).

Eenigen tijd geleden vestigde Prof. Dr. H. A. Lorentz mijne aandacht op de resultaten van een onderzoek van Mej. G. v. Ubisch [1]). Uit verschijnselen, die de schrijfster waarnam bij het onderzoek van den polarisatietoestand van het licht, uitgezonden door eene natriumvlam in een magnetisch veld, nadat het door eene buis, gevuld met absorbeerenden natriumdamp, gegaan is, concludeert zij, dat de golflengte, waarbij de absorptie van den damp een maximum is, afhangt van de temperatuur er van, en wel in dier voege, dat bij verhooging van temperatuur eene verschuiving naar het rood plaats heeft. Tennaastenbij zou het bedrag hiervan bij 270° 0.17 Å.E. zijn ten opzichte van de emissielijn. Het scheen de moeite waard,

[1]) G. v. Ubisch. Inaug. Diss. Strassburg. 1911. Ann. d. Phys. 35. p. 790; 1911.

dit resultaat door directe waarneming te controleeren. Gedurende de zomermaanden van het vorige jaar hebben Dr. W. J. DE HAAS en ik ons met deze vraag beziggehouden.

Aanvankelijk stelden wij ons voor, voor deze waarnemingen een échelon-spectroscoop te bezigen, met behulp hiervan het spectrum eener monochromatische lichtbron waar te nemen, en vervolgens hierop de absorptielijnen van natriumdamp te superponeeren. Deze damp bevond zich in eene ijzeren buis, aan beide zijden door platen uitgezocht spiegelglas gesloten, en van waterkoeling voorzien; in het midden kon de buis, die aldaar een schuitje metallisch natrium bevatte, verhit worden. Dergelijke buizen bezigde R. W. WOOD bij het onderzoek van fluorescentie van natriumdamp. Als monochromatische lichtbron diende eerst eene blaasvlam, die aangeblazen werd met lucht, waarin eene zeer fijn verdeelde oplossing (nevel) van soda gesuspendeerd was. Later werd de voorkeur gegeven aan de vlam van eenen Mékerbrander, brandende in eene atmospheer, waarin insgelijks een nevel van soda was gesuspendeerd. Dit werd bereikt door de vlam te plaatsen binnen eene ijzeren afvoerpijp, waaraan van onderen een reservoir was bevestigd, dat met de lucht in verbinding stond, en waarin door middel van een aspirator de sodanevel werd geblazen. Deze methode bleek ons zeer bruikbaar ter verkrijging eener natriumvlam van constante intensiteit, die bovendien gemakkelijk te regelen is.

De met behulp van deze lichtbron verkregen lijnen waren, wanneer de lichtintensiteit voor de waarneming voldoende was, te breed voor het onderzoek met den échelonspectroscoop, terwijl dan bovendien de zelfomkeering hinderlijk was. Werd daarentegen de lichtintensiteit verminderd, totdat de lijnen smal genoeg waren, dan was deze weer te gering voor de waarneming.

Daarom hebben wij vervolgens getracht, het verschijnsel direct te zien door middel van den spectrometer, die bij de proeven met den échelonspectroscoop tot voorloopige dispersie diende. Wij waren van meening, dat, waar het oplossend vermogen van het prismasysteem ongeveer 60.000 bedroeg, het mogelijk moest zijn, op deze wijze eene verschuiving van het boven opgegeven bedrag waar te nemen. Hiervan was echter niets te bespeuren. Weliswaar verbreedde zich bij verhitting van de WOOD'sche buis de aanvankelijk smalle absorptielijn (die afkomstig was van zelfomkeering in de natriumvlam) zeer sterk, tot ongeveer den halven afstand der beide *D*-lijnen, doch eene verschuiving viel niet te constateeren.

Wegens den terugkeer van Dr. DE HAAS naar Berlijn moesten wij onze gezamenlijke waarnemingen hiermede afbreken, en zette ik het onderzoek alleen voort.

Eerst trachtte ik door electrische ontladingen in eene verhitte, gevacueerde Wood'sche buis, waarin zich natrium bevond, betrekkelijk smalle emissielijnen te verkrijgen, die intensief genoeg zouden zijn om bij het onderzoek met den échelonspectroscoop de absorptielijnen er op te superponeeren. Zulks bleek evenwel niet het geval te zijn, de breedte bleef aanzienlijk, en de zelfomkeering hinderlijk.

Daarop heb ik een anderen weg ingeslagen, en als lichtbron eene booglamp gebezigd. Ter verkrijging van monochromatisch licht gebruikte ik den bovengenoemden spectrometer als monochromator, waarbij ik de breedte der spleten zoodanig verminderde, dat het uittredende licht een bereik van slechts ongeveer 0.5 Å.E., bij sommige waarnemingen 0.4 Å.E., omvatte. In dat geval zullen de naburige spectra elkaar slechts voor een klein deel overdekken, aangezien de afstand tusschen twee opeenvolgende orden 0.39 Å.E. bedraagt. Het oplossend vermogen van den échelonspectroscoop, die uit 30 platen van 14.45 m.m. bestaat, bedraagt voor D-licht rond 450.000 [1]).

De absorptielijnen van den lichtboog, die door den daarin aanwezigen natriumdamp veroorzaakt worden, blijken, op deze wijze waargenomen, beide dubbel te zijn. Zoowel bij D_1 als bij D_2 zijn er twee maxima van absorptie, die bij D_1 eenigszins scherper zijn dan bij D_2, en waarvan de afstand bij D_1 kleiner is dan bij D_2 onder overigens dezelfde omstandigheden. Echter zijn deze afstanden veranderlijk. Meestal bedroeg de afstand, wanneer de lamp normaal brandde, bij gebruik van Siemens' SA-kolen voor een punt nagenoeg in het midden van den boog gelegen, voor D_1 0.053 Å.E., voor D_2 0.078 Å.E. Het kwam echter soms bij een zeker paar kolen voor, dat de afstand veel kleiner was, tot zelfs de helft toe, insgelijks ook wel, dat hij grooter was, tot bijna het dubbele van het genoemde bedrag. Bij het aanbranden van nieuwe kolen is de afstand eveneens veel grooter dan de normale; sist de boog, dan heeft het tegenovergestelde plaats: de lijnen worden zwakker en de afstand kleiner, bij sterk sissen kunnen ze zelfs geheel onzichtbaar worden. Ook op verschillende plaatsen van den boog is de afstand verschillend, bij de negatieve kool is de afstand veel grooter — ongeveer tweemaal zoo groot doorgaans — dan bij de positieve kool.

Tusschen de beide absorptiemaxima ligt insgelijks een gebied van absorptie, dat over 't geheel slechts weinig lichtsterker is dan de maxima van absorptie. Af en toe verkrijgt men den indruk, dat er

[1]) De uitkomsten van de waarnemingen omtrent de componenten van de kwiklijnen, met behulp van dezen échelonspectroscoop verricht, stemden overeen met die van de meeste andere waarnemers.

zich in dit gebied nog meer zeer zwakke maxima van absorptie bevinden; echter heb ik dit niet met zekerheid kunnen vaststellen.

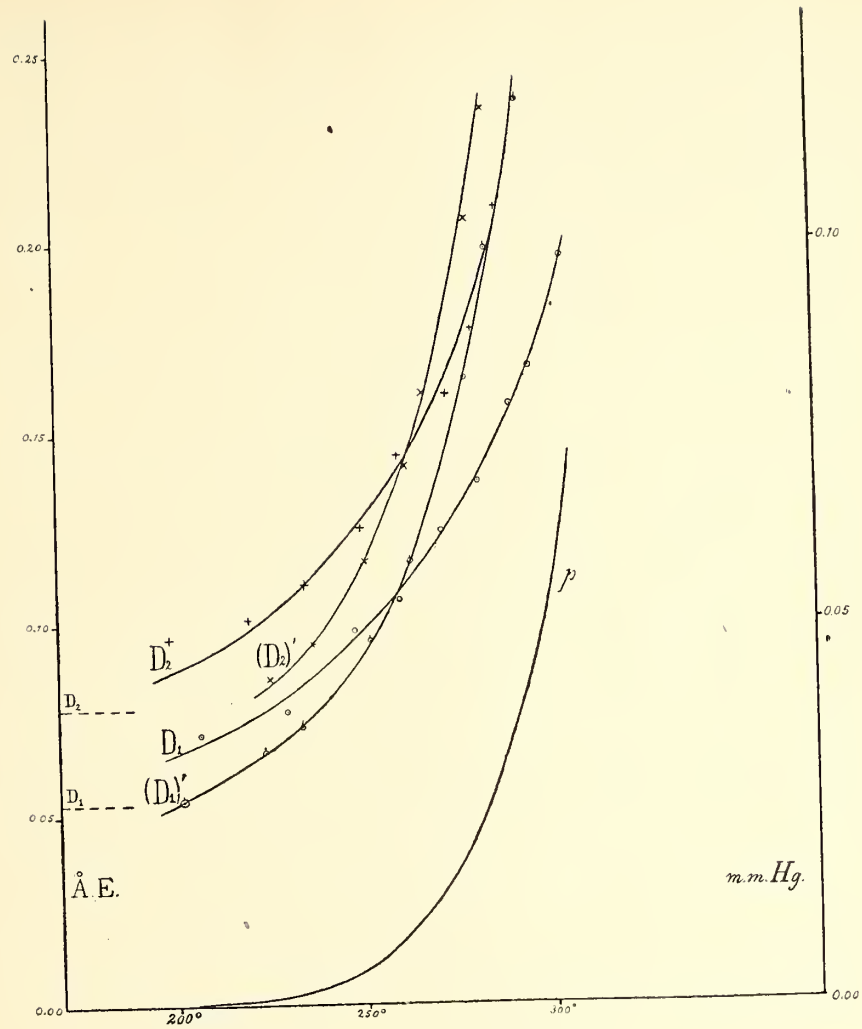
Kunstmatig kon ik het aspect der absorptielijnen zeer sterk wijzigen door met behulp van een evenwijdig aan de (horizontaal liggende) positieve kool geplaatst buisje een weinig sodanevel in den boog te blazen; ten einde het evenwicht van den boog niet te verstoren, moest de ingeblazen luchtstroom slechts zeer zwak zijn, terwijl de hoeveelheid natrium kon worden gewijzigd door de concentratie van de sodaoplossing te veranderen. Het bleek hierbij, dat steeds bij het inblazen van soda in den boog de afstand der componenten der beide *D*-lijnen toenam, terwijl deze tevens vager werden. Hoe grooter de hoeveelheid ingeblazen soda was, des te verder waren de componenten gesplitst, en des te minder scherp werden ze. Deze splitsing kon zelfs wel een bedrag van ongeveer 0.3 Å.E. bereiken, in welk geval ze echter zeer vaag waren. Steeds was de splitsing volkomen symmetrisch ten opzichte van de oorspronkelijke dubbele absorptielijn. De maxima van absorptie waren — voorzoover waarneembaar — van gelijke intensiteit, terwijl de scherpte van beide componenten eveneens vrijwel gelijk scheen te zijn. Van verdere quantitatieve metingen hieromtrent heb ik afgezien, aangezien het toch ondoenlijk zou zijn, de hoeveelheid natrium in den boog te bepalen, ook al was de snelheid van toevoer bekend; hoogstens zou deze hoeveelheid zeer ruw te schatten zijn; ook was het verschijnsel niet volkomen constant. Dergelijke verschijnselen, evenwel nog minder constant, nam ik waar bij het gebruik van kolen, die in eene verdunde oplossing van soda gedrenkt waren.

Bij plaatsing van de Wood'sche buis in den weg der lichtstralen, in dier voege, dat ze volgt op den spectrometer, die een klein gedeelte uit het spectrum snijdt, dus b.v. tusschen objectief en oculair van den afleeskijker, blijken de absorptielijnen van den natriumdamp eveneens dubbel te zijn, waarbij de afstand der componenten toeneemt, naarmate de temperatuur stijgt. Tevens zijn echter duidelijke verschijnselen van anomale dispersie waarneembaar, zoodra de verhitting van de buis op eenigszins onsymmetrische wijze geschiedt. Om deze reden, en tevens wegens de groote temperatuurverschillen, die er in de Wood'sche buis noodzakelijkerwijze moeten bestaan, waarbij van verzadigden damp geen sprake kan zijn, zag ik van quantitatieve metingen hierbij af.

Ten slotte heb ik, teneinde metingen te kunnen verrichten, die voor interpretatie vatbaar zouden zijn, den natriumdamp ontwikkeld in eene verticale glazen buis, die eerst voorzien werd van enkele stukjes natrium, vervolgens tot op ongeveer 0.001 m.m. kwik ge-

evacueerd, en dichtgesmolten. Deze buis werd langs electrischen weg over hare geheele lengte gelijkmatig verhit, zoodat wel aangenomen kan worden, dat de temperatuur op alle plaatsen dezelfde was, en de natriumdamp dientengevolge verzadigd. In de omhulling waren twee openingen aangebracht, waar het licht in horizontale richting doorheen ging. Aangezien het glas op die plaatsen langzamerhand wat besloeg, bracht ik later zijbuisjes aan, die insgelijks electrisch verhit werden, terwijl ik tevens eene wijdere glazen buis bezigde. De inwendige middellijn van de buis, waarmede ik mijne definitieve metingen verrichtte, bedroeg 28 m.m. Deze buis werd, om eene later te vermelden reden, tusschen objectief en oculair van den kijker geplaatst. Natuurlijk leed hieronder het beeld, doch desniettemin was het mogelijk, de afstanden der componenten te meten.

De verschijnselen, die ik op deze wijze waarnam, stemden qualitatief volkomen overeen met hetgeen ik had gezien met behulp van de Wood'sche buis, en bij het inblazen van sodanevel in den boog. Bij stijging van temperatuur neemt de afstand der componenten toe, terwijl ze tevens minder scherp worden. Tot bijna 300° toe is de afstand goed te meten, de resultaten dezer metingen zijn weergegeven in bijgaande krommen D_1 en D_2. Bij hoogere temperatuur is de breedte te groot om met behulp van den échelon-spectroscoop onderzocht te worden, terwijl het verschijnsel dan ook zeer vaag wordt, zoodat de absorptiemaxima slechts bij geringe vergrooting duidelijk waarneembaar zijn; tusschen de absorptiemaxima is de lichtintensiteit dan slechts weinig grooter dan in de maxima zelf. De grootste gemeten breedte bedraagt, zooals uit de figuur zichtbaar is, ongeveer 0.21 Å. E. Voor D_2 is de splitsing steeds grooter dan voor D_1; de krommen, die het verloop in beide gevallen aangeven, verloopen volkomen parallel. Over het algemeen zijn de componenten van D_1 iets scherper dan die van D_2; van D_1 is de het meest naar het rood gelegen component de sterkste en scherpste, van D_2 de het meest naar het violet gelegene. Met vrij groote zekerheid heb ik meenen te kunnen constateeren, dat de beide componenten van D_2 ieder dubbel zijn, zoodat het absorptiegebied hier door twee moeilijk van elkaar te onderscheiden absorptiemaxima aan iederen kant zou worden begrensd. Bij D_1 heb ik iets dergelijks niet kunnen constateeren, daar schenen mij de absorptiemaxima enkelvoudig. Voor den afstand van de beide absorptiemaxima, waaruit iedere component van D_2 bestaat, vond ik bij 274° ongeveer 0.035 Å.E., bij 290° 0.045 Å.E. De in de figuur aangegeven afstanden der componenten van D_2 hebben betrekking op de niterste componenten.



Wat verder het tusschen de beide aan weerszijden gelegen absorptiemaxima gelegen gebied aangaat, zoo is dit over het geheel van gelijkmatige intensiteit, die, voornamelijk bij hoogere temperaturen, slechts zeer weinig grooter is dan die van de absorptiemaxima. Of er in dit gebied nog meer zwakke maxima zijn, heb ik niet met zekerheid kunnen constateeren, al verkreeg ik af en toe den indruk, dat zulks wel het geval was.

In de figuur heb ik tevens door middel van korte gestippelde lijnen het gemiddelde bedrag van de breedte van het gebied der boogabsorptie aangegeven. Voorts geeft de met p aangeduide kromme de dampspanning van den natriumdamp aan voor de betrokken temperatuur. De schaal der ordinaten aan de rechterzijde der figuur heeft op deze kromme betrekking. Ter bepaling dezer kromme maakte

ik gebruik van het onderzoek van KRÖNER[1]) over de dampspanning van alkalimetalen; daartoe was het noodzakelijk, de door KRÖNER gevonden waarden te extrapoleeren, waartoe ik de formule van GRÄTZ[2]) bezigde, die uit de op de formule van CLAPEYRON gebaseerde formule van DUPRÉ-HERTZ[3]) ontstaat, door voor den damp de geldigheid van de wet van VAN DER WAALS aan te nemen in plaats van die van BOYLE-GAY LUSSAC. Daar de formule van GRÄTZ

$$p \cdot e^{-\frac{\alpha p}{T}} = kT^{-m} \rho^{-\frac{n}{T}}$$

vier constanten bevat, moest ik vier punten van de dampspanningskromme aannemen. Daarvoor nam ik drie punten, die direct voor natrium door KRÖNER waren bepaald, n.l. $T = 693$, $p = 2.00$; $T = 733$, $p = 4.20$; $T = 773$, $p = 8.64$ (temperaturen in absolute schaal, drukkingen in m.m. kwik). Het vierde punt leidde ik, onder gebruikmaking van den regel van RAMSAY en YOUNG, af uit de bepalingen van KRÖNER voor kalium en vond hiervoor $T = 589$, $p = 0.11$. Voor de constanten vond ik hieruit bij gebruik van BRIGG'sche logarithmen, $a = 28.877$, $log\ k = 164.88$, $m = 48.748$, $n = .18143$. Met behulp van deze constanten berekende ik de waarden voor p, die in de figuur zijn aangegeven.

Men zou geneigd kunnen zijn, de waargenomen verschijnselen toe te schrijven aan anomale dispersie; de waargenomen donkere lijnen zouden dan geen eigenlijke absorptielijnen, doch „dispersielijnen" zijn. Was zulks inderdaad het geval, dan zou het licht van de beschouwde golflengte alleen van richting zijn veranderd, zonder absorptie te hebben ondergaan. Wat de absorptielijnen in den lichtboog betreft, zou, in aanmerking genomen het betrekkelijk geringe bedrag der anomale dispersie bij de hier in aanmerking komende dichtheden, het snijpunt van de uit den boog komende lichtstralen met het vlak van de spectrometerspleet nooit ver van het kraterbeeld verwijderd kunnen zijn. Bij beweging van dit beeld over het vlak van de spleet zoude men dus in sommige standen lichte lijnen moeten zien in plaats van donkere. Aangezien ik iets dergelijks nooit heb waargenomen, ook niet, wanneer ik de booglamp in andere standen plaatste, zoodat de richting van den uittredenden lichtbundel t. o. v. den lichtboog eene geheel andere was, meen ik wel te mogen concludeeren, dat de booglijnen niet aan anomale dispersie zijn toe te schrijven.

Om analoge redenen kan zulks evenmin het geval zijn met de

---

[1]) A. KRÖNER. Ann. der Phys. **40**. p. 438. 1913.

[2]) GRÄTZ. Zeitschr. f. Math. u. Phys. **49** p. 289. 1903.

[3]) HERTZ. Wied. Ann. **17**. p. 177. 1882.
DUPRÉ. Théorie mécanique de la chaleur. p. 69. Paris 1869.

lijnen, die werden waargenomen, nadat het licht door natriumdamp in eene gelijkmatig verhitte glazen buis was gegaan. Ook hier zoude men lichte lijnen moeten waarnemen, op eenigen afstand van de donkere, waarvan echter geen sprake was.

Daarentegen zag ik — zooals ik reeds zooeven opmerkte — bij gebruik van de onsymmetrisch verhitte Wood'sche buis eene scherpe lichte lijn naast het donkere gebied, welk laatste dan tevens in het midden zwarter werd, inderdaad is ook uit dit gebied, behalve het geabsorbeerde, tevens het anomaal gedispergeerde licht verdwenen.

Alles samengenomen, ben ik derhalve van meening, dat bij mijne definitieve resultaten de anomale dispersie geen invloed heeft gehad.

Een ander verschijnsel, dat zich aanvankelijk op eigenaardige wijze deed gevoelen, wil ik hier nog vermelden. Bij mijne eerste proeven had ik de glazen buizen, waarin de natriumdamp ontwikkeld werd, vóór de intredespleet van den spectrometer geplaatst, zoodat de geheele bundel wit licht er door ging. De metingen, die ik toen deed van de afstanden der componenten bij verschillende buizen, die zich van elkaar onderscheidden in de dikte van de doorstraalde laag damp, stemden niet met elkaar overeen; bij dezelfde temperatuur werd de afstand der componenten grooter gevonden, naarmate de doorstraalde laag dikker was. Dit eigenaardige verschijnsel moet ongetwijfeld een gevolg zijn van de aanwezigheid van het fluorescentielicht, dat de natriumdamp uitzendt onder den invloed van het invallende witte licht. Volgens de onderzoekingen van Wood [1]) treden in het fluorescentielicht juist de beide D-lijnen sterk op den voorgrond. Dit licht zal des te sterker zijn, naarmate de doorloopen laag dikker is. Op deze wijze is het verklaarbaar, dat het absorptiespectrum eene wijziging kan ondergaan, die met toenemende laagdikte grooter zal worden.

Zal echter de afstand der absorptiemaxima toenemen tengevolge van de superpositie van het fluorescentielicht over het absorptiespectrum, hetgeen bij de hoogere temperaturen zeer sterk het geval is (zie de krommen $(D_1)'$ en $(D_2)'$), dan is het gemakkelijk in te zien, dat het maximum, resp. de maxima, van het fluorescentielicht tusschen de absorptiemaxima moet zijn gelegen, zoodat de kromme, die de intensiteit van het fluorescentielicht voorstelt, ter plaatse van de absorptiemaxima eene stijging vertoont, wanneer men zich beweegt naar een punt, midden tusschen de beide absorptiemaxima gelegen. Vielen de absorptiemaxima samen met maxima van fluorescentie, dan zouden de eerste zich òf niet verplaatsen, òf ze zouden zich in

---

[1]) R. W. Wood. Phys. Opt. p. 444; 1905.

tweeën splitsen. We komen derhalve tot de conclusie, dat bij temperaturen boven omstreeks 260° de maxima van absorptie niet samenvallen met maxima van fluorescentie, doch dat de laatste, resp. het laatste, tusschen de maxima van absorptie in liggen.

In de figuur heb ik twee krommen aangegeven, waarbij de invloed van het fluorescentielicht zichtbaar is, de krommen $(D_1)'$ en $(D_2)'$. Ze stellen voor den afstand der componenten van D_1 en D_2 bij eene doorstraalde laagdikte van 40 mm., waarbij de buis met natriumdamp geplaatst was vóór de intredespleet van den spectrometer; de afstand van de buis tot de spleet bedroeg ongeveer 10 cm., terwijl de opening van den invallenden lichtbundel nagenoeg 1 : 10 was. Onder deze omstandigheden was het ook mogelijk, het fluorescentielicht met behulp van een spectroscoop waar te nemen.

Wordt de buis met natriumdamp tusschen objectief en oculair van den afleeskijker geplaatst, dan zal de fluorescentie alleen kunnen worden opgewekt door het licht, dat behoort tot het nauwe spectraalbereik, dat uit den spectrometer treedt, inplaats van door het onverdeelde witte licht. Het is gemakkelijk in te zien,dat het deel van het in dat geval toch al zeer zwakke fluorescentielicht, dat per slot van rekening het netvlies bereikt, uiterst klein zal moeten zijn t. o. v. het waargenomen licht; de invloed van het fluorescentielicht zal derhalve dan onmerkbaar moeten zijn. Inderdaad heb ik er mij ook van overtuigd, dat bij plaatsing van de buis met damp tusschen objectief en oculair van den afleeskijker, de afstand der absorptiemaxima onafhankelijk is van de doorstraalde laagdikte. Daartoe vergeleek ik eene buis van 50 mm. inwendigen diameter met de voor de metingen gebezigde buis van 28 mm.; in beide gevallen was bij dezelfde temperatuur de afstand der componenten dezelfde.

Uit al het waargenomene geloof ik wel de gevolgtrekking te mogen maken, dat de afstand van de absorptiemaxima der natriumlijnen ten nauwste samenhangt met de dichtheid van den damp, en wel in dier voege, dat de splitsing met toenemende dichtheid toeneemt. Dat het waargenomene in hoofdzaak een dichtheidseffect is, en niet in de eerste plaats een temperatuureffect, steun ik op het feit, dat de invloed van sodanevel, in den boog geblazen, in hoofdzaak dezelfde is als die van absorbeerenden natriumdamp van veel lager temperatuur. Ongetwijfeld toch zal de temperatuur, waarbij de absorptie in den boog plaats heeft, veel hooger zijn dan die van den damp in de glazen buis. Aan den anderen kant is het verschijnsel in den boog in sterke mate afhankelijk van de hoeveelheid soda, terwijl de temperatuur daarbij wel zeer weinig zal variëeren, zoolang het evenwicht van den lichtboog niet gestoord wordt.

Wel zal m.i. naast de dichtheid ook de temperatuur invloed kunnen hebben, al zal deze ook gering zijn. Waren de booglijnen uitsluitend afhankelijk van de dichtheid van den damp in den boog, dan zouden de horizontale gestippelde lijnen in de figuur de krommen voor D_1 en D_2 moeten snijden in punten, waarvoor de abscissen gelijk zijn. Aangezien zulks tennaastenbij het geval is, kan de invloed van de temperatuur niet zeer groot zijn.

Ook wat de mate der absorptie — dus de waarde van den absorptie-index — betreft, kan er zeer wel verschil bestaan tusschen hoogere en lagere temperaturen, echter heb ik dit niet nagegaan. Ten slotte zijn de absorptielijnen van lage temperatuur iets scherper dan die in den lichtboog.

Terugkomende op hetgeen Mej. v. Ubisch uit hare proeven afleidde, n. l. eene verplaatsing van de absorptiemaxima van natriumdamp bij verandering van temperatuur, kunnen we ons afvragen, of dit resultaat in verband is te brengen met de zooeven beschreven waarnemingen.

Bij de bedoelde proeven kwam het aan op de absorptie, die de componenten van de beide magnetisch gesplitste natriumlijnen (kortweg Zeeman-componenten genoemd) in de met natriumdamp gevulde Wood'sche buis ondergingen.

Daarbij werden, zoowel loodrecht op de krachtlijnen van het magnetisch veld (transversaal), als ook in de richting dezer krachtlijnen (longitudinaal), metingen gedaan van de relatieve intensiteiten van de verschillend gepolariseerde lichtbundels (bij de transversale waarnemingen de evenwijdig aan en loodrecht op de krachtlijnen gepolariseerde, bij de longitudinale waarnemingen de beide circulair gepolariseerde bundels), afkomstig van eene natriumvlam, die zich tusschen de polen van een magneet bevond; het ongedispergeerde natriumlicht onderging in eene Wood'sche buis absorptie. Telkens werd deze buis op eene bepaalde temperatuur verhit, en, terwijl deze temperatuur constant bleef, het magnetisch veld gevarieëerd; totdat het verschil der intensiteiten van de verschillend gepolariseerde lichtbundels een maximum was; deze meting geschiedde door draaiing eener glasplaat, die als compensator dienst deed. Voor iedere temperatuur der Wood'sche buis werd het veld bepaald, waarbij het verschil der intensiteiten een maximum werd. Nu maakt Mej. v. Ubisch de onderstelling, dat dit verschil dan een maximum zal zijn, wanneer de eene Zeeman-component samenvalt met het maximum van absorptie, de andere in 't geheel niet wordt geabsorbeerd. Met behulp hiervan leidt de schrijfster af, dat bij 270° de verschuiving van de natriumlijnen omstreeks 0.17 Å. E. zou bedragen; in

dat geval was dus het verschil der intensiteiten een maximum bij een afstand der ZEEMAN-componenten van gemiddeld 0.34 Å. E.

Nu is het bij nadere beschouwing duidelijk, dat de juiste interpretatie van de waarnemingen van Mej. v. UBISCH zeer ingewikkeld zou zijn, en dat daartoe veel meer gegevens ter beschikking zouden moeten staan. In de eerste plaats zou men moeten kennen de juiste afstanden en intensiteiten der ZEEMAN-componenten, voordat ze in de WOOD'sche buis absorptie ondergaan; verder zou het nauwkeurige verloop van de kromme, die het verband tusschen de intensiteit van het in deze buis doorgelaten licht met de golflengte weergeeft, bekend moeten zijn. Waar de absorptiemaxima van natriumdamp geen scherp begrensde lijnen zijn, zal van de intensiteit en scherpte dezer maxima veel afhangen; des te meer springt dit in het oog, wanneer men in aanmerking neemt, dat het werkelijke maximale intensiteitsverschil, door Mej. v. UBISCH waargenomen, slechts weinige procenten van het geheele bedrag uitmaakt. Bij een zoo klein verschil ligt het ook meer voor de hand, een verschil in absorptie van dat bedrag aan te nemen, dan, zooals de schrijfster doet, te onderstellen, dat de eene ZEEMAN-component in 't geheel niet, de andere slechts weinige procenten wordt verzwakt bij eene toch in ieder geval vrij aanzienlijke laagdikte. Men kan zich gemakkelijk gevallen denken, waarbij de absorptiemaxima van gelijke intensiteit zijn, doch in scherpte verschillen, en waarbij het intensiteitsverschil der ZEEMAN-componenten een maximum is, wanneer deze buiten de absorptiemaxima liggen.

Alles saamgenomen zal het door de schrijfster opgegeven bedrag alleen wat orde van grootte aangaat den afstand der absorptiemaxima kunnen weergeven, en ik geloof dan ook niet, dat de uitkomst van mijne waarnemingen (afstand der absorptiemaxima van omstreeks 0.15 Å.E. bij 270°) in tegenspraak is met die van Mej. v. UBISCH.

Ook is het mogelijk, dat de temperatuur niet volkomen juist is opgegeven. In dat opzicht levert eene WOOD'sche buis meer bronnen van fouten op dan de gelijkmatig verhitte buis, die ik bezigde. Bovendien zou het verschil niet zeer groot behoeven te zijn, in aanmerking genomen de zeer snelle toeneming der splitsing in de nabijheid van 300°.

Bij het zoeken naar eene verklaring van de waargenomen verschijnselen wordt men, nu het gebleken is, dat hier in de eerste plaats van een dichtheidseffect sprake is, er vanzelf toe geleid, een verband te gaan zoeken met de verbreeding van spectraallijnen in 't algemeen, en met de verklaring, die STARK hiervoor gegeven heeft, welke hierop neerkomt, dat deze verbreeding het gevolg zou zijn van electrische splitsingen der spectraallijnen. Het laat zich toch

hooren, dat, hoe grooter de dichtheid van een (emitteerend of absorbeerend) gas is, des te vaker het zal voorkomen, dat de trillende electronensystemen zich in de nabijheid van electrisch geladen systemen bevinden, en dus hunne trillingen zullen volbrengen onder den invloed van het electrisch veld dier geladen systemen; des te meer zullen dientengevolge de van deze trillingen afkomstige spectraallijnen waarneembaar zijn naast die, welke van systemen afkomstig zijn, die niet in een electrisch veld trillen. Op deze wijze zal men een zeer groot aantal lijnen kunnen verkrijgen, die alle gesuperponeerd, den indruk van een breeden band kunnen teweegbrengen. Zeer wel mogelijk is het, dat er van deze trillingen bepaalde groepen de overhand zullen hebben boven de andere, hetgeen het optreden van maxima van absorptie (resp. emissie) ten gevolge zal hebben. Om hieromtrent iets naders te kunnen zeggen, zoude het noodzakelijk zijn, op het mechanisme der verschijnselen in te gaan [1]).

Wat de orde van grootte der boven beschreven verschijnselen aangaat, zoo is het wel eigenaardig, deze te vergelijken met de orde van grootte van de electrische splitsingen, zooals STARK die heeft waargenomen. Wanneer we aannemen, dat een trillend systeem geplaatst is in een electrisch veld, afkomstig van eene electrische elementairlading op zoodanigen afstand, als de gemiddelde afstand der atomen in verzadigden natriumdamp van omstreeks 280° bedraagt, dan zou, wanneer we de splitsing der *D*-lijnen als eene electrische splitsing opvatten, deze bij die temperatuur — wat orde van grootte aangaat — overeenkomen met de splitsingen, die STARK in dit deel van het spectrum gevonden heeft, altijd een lineair verloop van de electrische splitsing met de veldsterkte veronderstellende.

Boven 260° neemt de waargenomen splitsing vrij nauwkeurig toe met de macht $^1/_3$ van de dichtheid, terwijl bij de lagere temperaturen de toeneming langzamer is; het zooeven opgemerkte omtrent de orde van grootte van de splitsing bij 280° kan dus onmogelijk algemeen gelden, daar dit eene toeneming niet met de macht $^1/_3$, doch met de macht $^2/_3$ van de dichtheid zou vereischen.

Ook nam ik de *D*-lijnen in het zonnespectrum waar, die eveneens ieder twee componenten vertoonden. In groote trekken stemde het verschijnsel overeen met hetgeen bij verzadigden natriumdamp van omstreeks 270° wordt waargenomen. De afstand der componenten

[1]) Zonder nog te denken aan electrische splitsingen, heb ik reeds vroeger de meening geuit, dat de „eigen periode" van een trillend systeem zou kunnen veranderen, naarmate het onder den invloed stond van naburige systemen, en dat hiervan verbreedingen van spectraallijnen het gevolg zouden kunnen zijn. Verg. G. J. ELIAS. Diss. Utrecht, 1909; p. 146 v. v.

bedroeg omstreeks 0,15 Å. E.; nauwkeurige metingen hieromtrent verrichtte ik echter niet. Verder schenen ze mij iets minder scherp dan die, welke bij natriumdamp van lage temperatuur werden waargenomen, ofschoon dit verschil niet sterk in het oog viel. Was de splitsing inderdaad slechts weinig afhankelijk van de temperatuur en eventueele andere factoren, dan zouden we hieruit de gevolgtrekking mogen maken, dat de dichtheid van den natriumdamp in de chromospheer van de zon even groot is als die van verzadigden natriumdamp van omstreeks 270°.

Voorts deed ik enkele waarnemingen over de emissie-lijnen van natriumdamp. Daartoe bezigde ik een glazen ontladingsbuisje, dat eenig natrium bevatte, en dat tot 200° à 300° verhit werd.

Hierbij bleek het, dat de emmissielijnen, zoowel D_1 als D_2, dubbel waren, en dat de afstand der beide lichte lijnen met toenemende temperatuur toenam. Niet onmogelijk is het, dat hierbij zelf-omkeering eene rol speelde; alleen was het wel eigenaardig, dat, voornamelijk bij D_1, de beide lichte lijnen aan weerszijden van den donkeren kern verschilden in intensiteit, hetgeen bij zelf-omkeering niet het geval zou moeten zijn.

Voor wat de emissie-lijnen D_1 en D_2 betreft, heeft MICHELSON [1]) de meening uitgesproken, dat deze ieder uit vier componenten zouden bestaan, twee sterkere, en twee zeer zwakke, waarbij de afstand der sterkere ongeveer 0.15 Å. E. zou bedragen. FABRY en PÉROT [2]) zijn echter van meening, dat hierbij omkeeringsverschijnselen de voornaamste rol zouden spelen.

Ten slotte wil ik nog vermelden, dat ik reeds geruimen tijd geleden bij de emissielijnen van koper, wanneer dit zich in den lichtboog bevindt, ook met behulp van den échelonspectroscoop, splitsingen heb waargenomen, geheel van dezelfde orde van grootte als die, welke ik nu voor de absorptielijnen D_1 en D_2 van het natrium heb beschreven. Daarbij nam ik ook met vrij groote zekerheid waar, dat deze splitsingen grooter waren, naarmate de dichtheid van het koper in den boog toenam. Metingen hieromtrent kon ik echter niet verrichten, aangezien het bedrag der splitsing zeer veranderlijk was, en ik bovendien toch geen middel had, de dichtheid van het koper in den boog te bepalen.

[1]) A. A. MICHELSON en E. W. MORLEY. Amer. J. (3) **34**. p. 427; 1887. Phil. Mag. (5) **24** p. 463. 1887.

A. A. MICHELSON. Rep Brit. Ass. 1892 p. 170. Phil. Mag. (5) **34** p. 280. 1892.

[2]) CH. FABRY en A. PÉROT. C. R. **130** p. 653. 1900.

Haarlem, Februari-April 1914. *Natuurkundig Laboratorium van* TEYLER'S *Stichting.*

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 36*c* bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM. „*Over de wijze waarop de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen van de dichtheid afhangt*".

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

§ 1. *Inleiding.* In Suppl. N°. 32*a* (Oct. '13) werd eene uitdrukking opgesteld, die de moleculaire rotatieenergie in een stelsel van vrij roteerende moleculen als functie van de temperatuur bepaalt. Deze uitdrukking werd in de theoriën van LANGEVIN en WEISS ingevoerd, in de onderstelling dat bij afwijking van de aequipartitiewetten de statistiek van de orientaties der moleculen onder de werking van een uitwendig richtend veld, i.e. een magnetisch veld, bepaald wordt door de waarde u_r van de rotatieenergie op dezelfde wijze als dit bij aequipartitie door kT geschiedt. Het bleek toen dat verschillende experimenteele resultaten op die wijze zeer bevredigend kunnen worden voorgesteld [1]).

[1]) De in de genoemde mededeeling opgestelde uitdrukkingen blijken ook geschikt om de afname van de temperatuur van het CURIE-punt door toevoeging van een diamagnetisch metaal aan een ferromagnetisch, waarmede het mengkristallen vormt, bij de onderstelling, dat het diamagnetisch metaal geen anderen invloed uitoefent dan dat de onderlinge werking der ferromagnetische moleculen wegens hun grooteren afstand verzwakt wordt, wat het moleculaire veld betreft in het bijzonder overeenkomstig de verder in deze noot vermelde aanname, quantitatief

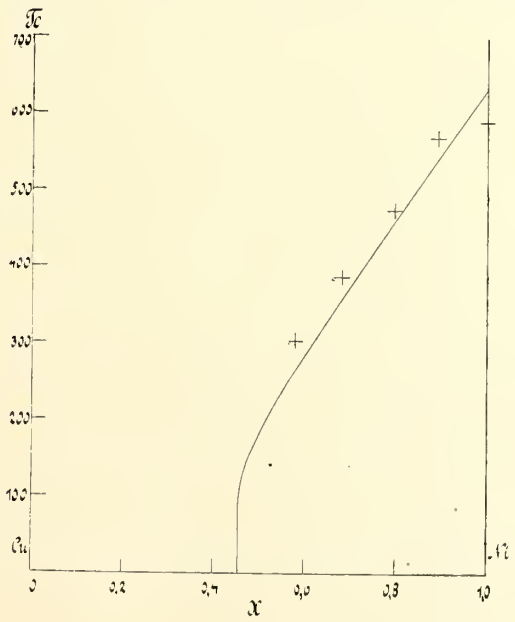


Fig. 1.

Bij de beschouwingen in genoemde mededeeling werd steeds [1]) het molecuulsysteem in hetzelfde volume besloten gedacht, en bij de vergelijking met experimenteele gegevens werd afgezien van den invloed dien de betrekkelijk geringe dichtheidsveranderingen, die met de temperatuurveranderingen der beschouwde stoffen gepaard

zeer bevredigend (voor zoover waarnemingen aanwezig zijn) voor te stellen. In Fig. 1 geven de punten +-+ de temperatuur T_c van het CURIE-punt van *Ni—Cu*-legeeringen als functie van het gewichtsgehalte x aan *Ni* volgens W. GUERTLER en G. TAMMANN, ZS. anorg. Chem. 52 (1907), p. 25 [verwisseling van de hier ingevoerde x met die van b.v. verg. (4) is wel niet te vreezen]. De kromme stelt de uitkomst der berekening voor. Hierbij is uitgegaan van vergel. (16) van Suppl. N°. 32*a*, toegepast op de *Ni*-moleculen:

$$u_{rc} = \frac{N_m n \varrho \mu^2}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

de dichtheid der verschillende *Ni—Cu*-legeeringen gelijk ondersteld, zoodat voor de dichtheid van het *Ni* in de legeering $\varrho = \varrho_1 x$ gesteld kan worden (de index 1 zal aanwijzen dat de betreffende grootheid op $x = 1$, d. i. in ons geval op *Ni* betrekking heeft), en aangenomen dat de coefficient van het moleculaire veld, N_m, niet van het gehalte afhangt. Deze laatste aanname brengt mede, dat *het moleculaire veld bij vastgehouden magnetisatie per massaeenheid evenredig is aan de eerste macht van de dichtheid van de ferromagnetische component*, en verschilt van de uitkomst, die door WEISS, C.R. 157 (1913), p. 1405, bij legeeringen van de twee ferromagnetische metalen *Ni* en *Co* uit de afhankelijkheid van de bij vasthouden aan aequipartitie afgeleide constante van het moleculaire veld van het gehalte werd verkregen.

Verder is (vergel. § 5 van deze Meded.) θ_0 evenredig aan $x^{2/3}$ gesteld:

$$\theta_0 = \theta_{0,1} x^{2/3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

De vergelijking ter bepaling van de waarde van T_c behoorende bij eene gegeven waarde van x kan dan gebracht worden in den vorm:

$$\frac{u_{rc}}{u_{r0}} = \frac{u_{rc1}}{u_{r0,1}} x^{1/3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

Voor *Ni* ($T_{c1} = 633$, $\theta_{0,1} = 2100$, zie Suppl. N°. 32*a* § 4) is $\frac{u_{rc1}}{u_{r0,1}} = 1{,}30$. Uit $\frac{u_{rc}}{u_{r0}}$ kan $\frac{T_c}{\theta_0}$ afgeleid worden, waarna met θ_0 uit (*b*) de bij x behoorende waarde van T_c gevonden wordt.

Voortzetting van het onderzoek van de magnetisatie van legeeringen als de bovengenoemde, in het bijzonder voor gehalten, voor welke het CURIE-punt beneden 0° C. ligt, zou van veel belang zijn, eenerzijds tot toetsing van de toepassing van de theorie der quanta (men zou volgens deze met dergelijke legeeringen de verschillende gevallen aangeduid in Fig. 3 van Suppl. N°. 32*b* kunnen verwezenlijken), anderzijds tot vermeerdering onzer kennis omtrent het moleculaire veld. [Intusschen bereikt mij eene verhandeling van P. WEISS, Ann. de physique (9) 1 (Febr. 1914), p. 134, waarin medegedeeld wordt, dat, met het oog op de studie van het moleculaire veld, reeds eene serie metingen betreffende nikkel-koper-legeeringen ondernomen is. (Toegevoegd bij de correctie der drukproef)].

[1]) Met uitzondering van de in Leiden Comm. ingevoegde noot 2, p. 6.

gaan, hebben op den parameter θ_0, die in de formules van de genoemde mededeeling optreedt, en die we *de karakteristieke nultemperatuur* zullen noemen.

Inmiddels hebben de metingen van PERRIER en KAMERLINGH ONNES [1]) betreffende de susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof zeer belangrijke gegevens geleverd, die, wanneer men zich plaatst op het standpunt, dat in de bovenaangehaalde beschouwingen werd ingenomen, in staat stellen zich een oordeel te vormen omtrent de wijze waarop de genoemde karakteristieke nultemperatuur θ_0 met de samenstelling dier mengsels verandert. Neemt men met PERRIER en KAMERLINGH ONNES verder aan, dat in eerste benadering in deze mengsels de aanwezigheid der stikstofmoleculen geen directen invloed uitoefent op de statistische verdeeling der orientaties, noch op het magnetisch moment van de zuurstofmoleculen, zoodat het alleen de dichtheidsveranderingen der zuurstof zijn, die de wijzigingen in de susceptibiliteit bepalen, dan verkrijgt men daarmede tevens gegevens ter behandeling van de vraag op welke wijze θ_0 van de dichtheid afhangt.

We zullen in de eerste plaats de vraag behandelen of de resultaten der genoemde metingen van PERRIER en KAMERLINGH ONNES met behulp van de betrekkingen van Suppl. N°. 32*a* kunnen worden voorgesteld [2]). In § 2 blijkt dat het antwoord bevestigend luidt, in § 3 blijkt hetzelfde voor de metingen betreffende de susceptibiliteit van vloeibare zuurstof over een zich verder uitstrekkend temperatuurgebied. In § 4 wordt de uit §§ 2 en 3 volgende conclusie samengevat. In de daarop volgende §§ worden dan de gevolgtrekkingen betreffende de afhankelijkheid van θ_0 van de dichtheid behandeld, waartoe de resultaten der genoemde metingen aanleiding geven [3]).

§ 2. *De susceptibiliteit der vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de toepassing van de theorie der quanta op het paramagnetisme.* Ter beantwoording van de vraag of de resultaten der metingen van PERRIER en KAMERLINGH ONNES met behulp van de betrekkingen van Suppl. N°. 32*a*, voorzoover zij op paramagnetische stoffen toepasselijk zijn, kunnen worden voorgesteld, werd de specifieke susceptibiliteit van de zuurstof in de beschouwde mengsels (tabel 1

---

[1]) ALB. PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES, Meded. No. 139*d* (Febr. '14).

[2]) Voor de uitvoerige discussie dier metingen op grond van de aanname van een negatief moleculair veld, zoowel als van verdere omstandigheden die van invloed kunnen zijn, zij verwezen naar de geciteerde Meded. van PERRIER en KAMERLINGH ONNES.

[3]) De hoofdresultaten dezer Meded. werden reeds opgenomen in de vertaling van Meded. No. 139*d*: Proceedings Febr. 1914, p. 915 noot 2.

Meded. N°. 139*d*) vergeleken met de specifieke susceptibiliteit bij dezelfde temperatuur, zooals deze voor zuivere zuurstof in gasvorm uit de metingen van WEISS en PICCARD zou volgen indien de wet van CURIÉ-LANGEVIN tot aan de betreffende temperatuur daarvoor zou blijven gelden (zie tabel I Meded. N°. 139*d*), en die we de aequipartitiewaarde $\chi_{aeq.}$ zullen noemen.

Bij de reeds in § 1 genoemde onderstelling, dat de aanwezigheid der stikstofmoleculen geene wijziging brengt in het magnetisch moment der zuurstofmoleculen, wordt de (paramagnetische) specifieke susceptibiliteit van de zuurstof in het mengsel gegeven door de betrekking van OOSTERHUIS:

$$\chi_{O_2 \text{ in mengsel}} = \frac{n\mu^2}{3u_r} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin n voorstelt het aantal O_2-molekulen in 1 gram O_2, μ het magnetisch moment van een O_2-molecuul, u_r de gemiddelde rotatie-energie (om twee assen $\perp$ de magnetische) van een molecuul O_2 in het beschouwde mengsel bij de betreffende temperatuur en dichtheid. Volgens LANGEVIN is

$$\chi_{aeq.} = \frac{n\mu^2}{3kT} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Door deeling verkrijgt men

$$\frac{\chi_{aeq.}}{\chi_{O_2 \text{ in mengsel}}} = \frac{u_r}{kT} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nemen we voor u_r de in Suppl. N°. 32*a* § 2 opgestelde temperatuurfunctie bepaald door

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{u_r}{u_{r0}}\right)^{1/2} &= 1 + \frac{8}{x^4}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \\ \frac{T}{\theta_0} &= \frac{1}{x} \cdot \left(\frac{u_r}{u_{r0}}\right)^{1/2} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin

$$u_{r0} = \frac{3}{8} k\theta_0 , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

dan kunnen bij elke waarde van x bij elkaar behoorende waarden van $\frac{u_r}{kT}$ en $\frac{T}{\theta_0}$ berekend worden. Grafisch kan dan bij de door (3) gegeven waarde van u_r/kT de bijbehoorende waarde van T/θ_0 geïnterpoleerd worden, waarna θ_0 onmiddellijk volgt.

Uit de gegevens van tabel I Meded. N°. 139*d* van PERRIER en

KAMERLINGH ONNES werden op die wijze de volgende waarden van θ_0 verkregen:

TABEL I.

		Waarden van θ_0				
	φ	$t = -195.65$	$t = -202.23$	$t = -208.84$	Gemiddelde	$\Delta\left(=\frac{2}{15}\theta_0\right)$
Mengsel I	0.7458	165	161	159	162	21.6
Mengsel II	0.4010	97.5	99.5	97.1	98.0	13.1
Mengsel III	0.2304	53.9	55.1	[61.0]	54.5	7.3
Mengsel IV	0.1380	25.0	21.3	23.6	23.3	3.1
Mengsel V	0.0801	7.5[5]		10.6	9.1	1.2

Uit het feit, dat de individueele waarden van θ_0 zonder regelmaat om de gemiddelden schommelen, is reeds te besluiten dat de waarnemingen voldoende nauwkeurig door de vergelijkingen (1) en (4) kunnen worden voorgesteld. Ter betere beoordeeling hiervan zijn in tabel II medegedeeld waarden van χ, die met behulp van de in tabel I gegeven gemiddelde waarden van θ_0 berekend zijn, benevens de afwijkingen $W-R$ tusschen waargenomen en berekende waarden.

TABEL II.

Berekende specifieke susceptibiliteiten van zuurstof.
Vergelijking met waargenomen waarden.

	φ	$t = -195.65$	$W-R$	$t = -202.23$	$W-R$	$t = -208.84$	$W-R$
Mengsel I	0.7458	296.2	− 1.7	313.9	+ 0.6	334.5	+ 2.0
Mengsel II	0.4010	336.2	− 0.2	361.2	− 1.6	390.1	+ 0.5
Mengsel III	0.2304	363.6	+ 0.5	393.8	− 0.8	429.2	[− 5.7]
Mengsel IV	0.1380	384.6	− 1.0	418.8	+ 1.6	460.1	− 0.3
Mengsel V	0.0801	393.7	+ 1.3			473.2	− 1.2

Ook tabel II leidt tot het besluit dat de waarnemingen betreffende

de specifieke susceptibiliteit van zuurstof in de vloeibare mengsels van stikstof en zuurstof overeenkomstig den graad van nauwkeurigheid dier waarnemingen kunnen worden voorgesteld door in de theorie van LANGEVIN de uitdrukking kT te vervangen door eene aan de theorie der quanta met invoering van eene nulpuntsenergie ontleende uitdrukking voor de moleculaire rotatie-energie [1]).

Deze waarnemingen leveren dus geen beslissing tusschen de zooeven genoemde aanname en die, waarbij de uitdrukking kT in de theorie van LANGEVIN onveranderd gelaten wordt, doch daaraan de aanname van een negatief moleculair veld wordt toegevoegd, wat door PERRIER en KAMERLINGH ONNES (Meded. N°. 139*d*) met de waarnemingen in voldoende overeenstemming gevonden werd. Intusschen moet opgemerkt worden, dat bij de in deze mededeeling onderzochte aanname de helling der χ^{-1}, T-lijnen voor de mengsels met kleine dichtheid van de zuurstof zich aansluit aan de aequipartitiewaarde, die voor zuurstof uit de meting van WEISS en PICCARD volgt, terwijl, gelijk PERRIER en KAMERLINGH ONNES vinden, bij de aanname van een negatief moleculair veld bij ongewijzigde moleculaire rotatieenergie die aansluiting slechts door middel van eene nieuwe hypothese kan verkregen worden (tenzij dan dat men het betreffende verschil in helling aan een systematisch verschil van experimenteelen aard wil toeschrijven).

§ 3. *De susceptibiliteit van vloeibare zuurstof en de toepassing van de theorie der quanta op het paramagnetisme.* Daar de susceptibiliteit van vloeibare zuurstof over een belangrijk grooter temperatuurgebied (van 65.°25 K. tot 90.°1 K.: KAMERLINGH ONNES en PERRIER, Meded. N°. 116; van 70.°2 K. tot 90°.1 K.: KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS, Meded. N°. 132*e*) onderzocht is, dan voor de in § 2 behandelde mengsels het geval kon zijn, is het van belang na te gaan of ook de betreffende vloeibare zuurstof voorhanden gegevens met behulp van de betrekkingen (1) en (4) kunnen worden voorgesteld. In tabel III zijn de daartoe dienende gegevens vereenigd.

Gelijk PERRIER en KAMERLINGH ONNES opmerken, moet rekening gehouden worden met de verandering in dichtheid van de vloeibare zuurstof. Voor de omrekening van Θ_0 op eene zelfde dichtheid werd gebruik gemaakt van de uitkomst, die in § 5 uit de waarnemingen

[1]) Dr. OOSTERHUIS deelde mij mede, dat berekeningen op de boven aangeduide wijze gevoerd, doch waarbij voor u_r de door hem in Suppl. N°. 31 aangenomen uitdrukking gesteld wordt, tot hetzelfde resultaat leiden. Vergelijk de in de vertaling ingevoegde noot 2, p. 915, Proceedings Febr. 1914.

betreffende de besproken mengsels in verband met die betreffende zuurstof wordt afgeleid, nl. dat bij deze grootere dichtheden θ_0 evenredig is aan $\varrho^{2/3}$.

TABEL IIIa.

Specifieke susceptibiliteit van vloeibare zuurstof
(KAMERLINGH ONNES en PERRIER).

T	$\chi \cdot 10^6$	$\theta_{0,\varrho}$	ϱ	$\theta_{0,\varrho=1,235}$	$\chi_{ber.} \cdot 10^6$ met $\theta_0 = 232 \cdot \left(\frac{\varrho}{1.235}\right)^{2/3}$	$W-R$
64.25	284.9	232.5	1.267	229	282.6	+2.3
70.86	271.4	232.7	1.235	233	271.7	− 0.3
77.44	259.6	231.3	1.204	235	261.3	−1.7
90.1	241.1	220.2	1.143	232	240.9	+0.2
				gem. 232.		

De aansluiting tusschen waarneming en berekening is voldoende te achten. Door de waarnemingen van KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS wordt deze conclusie ondersteund :

TABEL IIIb.

Specifieke susceptibiliteit van vloeibare zuurstof
(KAMERLINGH ONNES en OOSTERHUIS).

T	$\chi \cdot 10^6$	$\theta_{0,\varrho} = 232\left(\frac{\varrho}{1.235}\right)^{2/3}$	$\chi_{ber.} \cdot 10^6$	$W-R$
70.2	270.7	232.65	272.8	− 2.1
79.1	258.1	227.4	258.8	− 0.7
90.1	241.1	220.2	241.0	+ 0.1

§ 4. *Conclusie.* De in § 2 en 3 behandelde gegevens leiden dus tot de volgende conclusie :

De susceptibiliteit van de zuurstof in vloeibare mengsels van

zuurstof en stikstof zoowel als die van vloeibare zuurstof kan binnen den graad van nauwkeurigheid der waarnemingen worden voorgesteld met behulp van de toepassing van de theorie der quanta op het paramagnetisme zooals deze in de vergelijkingen (1) en (4) is uitgedrukt.

De aansluiting tusschen waarneming en berekening is (inzonderheid wanneer de susceptibiliteit van vloeibare zuurstof over het geheele onderzochte temperatuurgebied mede beschouwd wordt) iets beter bij de toepassing van de theorie der quanta dan bij de invoering van een negatief moleculair veld *alleen*: immers PERRIER en KAMERLINGH ONNES vinden het bij de mengsels van zuurstof en stikstof noodig ook de waarde van de CURIE-constante te wijzigen. Voor vloeibare zuurstof uitgevoerde berekeningen bevestigen dit besluit. Hierbij wordt in het midden gelaten of niet, wanneer ook voor vloeibare zuurstof eene gewijzigde CURIE-constante aangenomen wordt, door invoering van een negatief moleculair veld ook voor deze stof eene even goede aansluiting kan verkregen worden.

§ 5. *Afhankelijkheid van de karakteristieke nultemperatuur van de dichtheid.* In tabel IV is nader beschouwd de wijze waarop θ_0 van de dichtheid ϱ van de zuurstof afhangt.

TABEL IV.

ϱ	θ_0	$\frac{\Delta \log \theta_0}{\Delta \log \varrho}$
0.0801	9.1	
		1.73
0.1381	23.3	
		1.66
0.2304	54.5	
		1.06
0.4010	98.0	
		0.82
0.7458	162	
		0.71
1.235	232	

Uit de laatste kolom kan men besluiten dat voor de hoogere dichtheden $\frac{\Delta \log \theta_0}{\Delta \log \varrho}$ nadert tot $^2/_3$. Dan kan voor die dichtheden als limietwet geschreven worden:

$$\theta_0 = a\varrho^{2/3}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin a (voor eene bepaalde stof) eene constante is. *Deze afhankelijkheid van θ_0 van de dichtheid komt geheel overeen met die,* welke in Suppl. N°. 30*a voor de moleculaire translatiebeweging* bij de aldaar

aangenomen onderstellingen werd afgeleid, zie vergel. (18*b*) aldaar.

Deze uitkomst kan hiertoe worden teruggebracht, dat de proportionaliteitsfactor in de betrekking

$$c \backsim u_T^{1/2},$$

(zie Suppl. N°. 32*a* § 2), waarin c de voortplantingssnelheid der in de genoemde Meded. beschouwde „rotatiegolven" voorstelt, niet alleen van de temperatuur maar ook van de dichtheid onafhankelijk is, gelijk dat voor de overeenkomstige „translatiegolven" volgens Suppl. N°. 30*a* vergel. (7) het geval is.

In Fig. 2 stellen de door cirkeltjes aangegeven punten de aan de waarnemingen ontleende waarden van θ_0 als functie van ϱ voor. De lijn - - - - geeft $a\varrho^{2/3}$, met eene zoodanige waarde van a dat voor de hoogere waarden van ϱ aansluiting verkregen wordt. Inderdaad is de aansluiting voor $\varrho > 1$ zeer goed, hetgeen hier blijkt doordat niet een snijden der beide krommen bij eene bepaalde waarde van ϱ, doch een samenvallen over een gebied van dichtheden verkregen wordt.

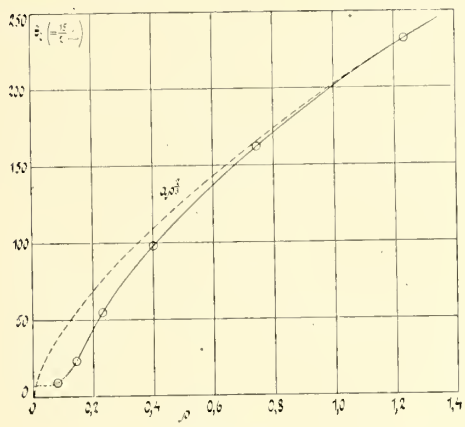


Fig. 2.

Voor waarden van ϱ kleiner dan 1 begint zich eene afwijking te vertoonen, die naar lagere waarden van ϱ eerst voortdurend grooter wordt.

Het ligt voor de hand deze overeenstemming bij hoogere, en dit afwijken bij lagere dichtheden aan het volgende toe te schrijven [1]). Bij de grootere dichtheden worden de rotaties der O_2-moleculen door botsingen met, althans inwerking van de andere O_2-moleculen voortdurend gestoord, zoodat de omwentelingstijden der O_2-moleculen voor de bepaling der in het systeem optredende frequenties, die de energieverdeeling beheerschen, geen rol kunnen spelen. Voor die dichtheden worden deze frequenties bepaald door de analyse volgens JEANS van de moleculaire rotatiebewegingen in het systeem in eigen trillingen, en gelden als benadering de in Suppl. N°. 32*a* § 2 gegeven betrekkingen.

Bij geringe dichtheden daarentegen, bij welke elk molecuul gemiddeld een zeker aantal omwentelingen volbrengt voordat zijne rotatie door de botsing (inwerking) van een ander molecuul gestoord wordt, zijn het de aantallen omwentelingen der moleculen elk voor zich in

[1]) Vergel. de p. 1402 in noot 1) aangehaalde noot.

de tijdseenheid, die de energieverdeeling bepalen. Deze frequenties worden dan bij de limiet bepaald door de betrekking van EINSTEIN[1])

$$u_{\nu\nu} = \tfrac{1}{2} I (2\pi\nu)^2 ,$$

en zijn onafhankelijk van de dichtheid.

Tusschen deze twee uitersten ligt een overgangsgebied.

Vergelijkt men (voor $T = 85$) het aantal botsingen, dat een zuurstofmolecuul in 1 sec. ondergaat bij $\varrho = 1$ (de moleculaire diameter $\sigma = 3.10^{-8}$ ontleend aan den coefficient van inwendige wrijving), met het aantal omwentelingen per sec. (afstand der O_2-atomen aangenomen $= 0.7.10^{-8}$, afgeleid uit het traagheidsmoment berekend volgens HOLM[2]) uit $\Delta = 1$, welke waarde overeenkomstig Fig. 2 voor O_2 in den gastoestand werd aangenomen), dan vindt men dat gemiddeld het O_2-molecuul 0.4 omwenteling tusschen twee opeenvolgende botsingen volbrengt. Het is geenszins noodzakelijk aan te nemen dat het aantal malen, dat de rotatiebeweging per sec. gestoord wordt, samenvalt met het aantal malen dat dit met de translatie-beweging het geval is. Dit laat dus ruimte voor een ander gemiddeld aantal omwentelingen tusschen twee opeenvolgende storingen van de rotatiebeweging dan het zooeven genoemde getal. Neemt men echter aan dat de grootte-orde niet geheel anders zal zijn, dan is de uitkomst van de zooeven genoemde berekening zoodanig, dat zij met de boven ontwikkelde voorstelling, dat bij ongeveer $\varrho = 1$ een overgangsgebied zou beginnen waarin de frequenties der rotaties der moleculen elk voor zich eene rol voor de energie-verdeeling zouden beginnen te spelen, zeer goed vereenigbaar is.

Deze voorstelling brengt mede, dat voor kleinere dichtheden u_r niet meer door de betrekkingen van Suppl. N°. 32*a*, vergelijkingen (4) en (5) van deze Meded., bepaald wordt. Wel kan, wegens de betrekkelijke ongevoeligheid van de wijze, waarop u_r van T afhangt, voor de speciale aanname betreffende de distributie der frequenties (zie Suppl. N°. 31 § 7 van OOSTERHUIS), met die betrekkingen nog eene goede aansluiting aan de in deze Meded. beschouwde waarnemingen verkregen worden, de waarden van θ_0, die eene zoodanige aansluiting geven, hebben dan echter niet meer de in Suppl. N°. 32*a* theoretisch vastgelegde beteekenis.

Aan het gedeelte voor de kleine dichtheden (b.v. $\varrho < 0.15$) van de θ_0 ,ϱ-kromme van Fig. 2 kan men intusschen nog weder eene eenvoudige beteekenis geven, door de kromme voor dit gebied op te vatten als voorstellende $\frac{15}{2}\Delta$, Δ bepaald zijnde doordat de

[1]) Rapports conseil Solvay 1911, p. 433.

[2]) E. HOLM. Ann. d. Phys. (4) 42 (1913), p. 1319. δ bij HOLM komt overeen met Δ in deze mededeeling.

u_r, T-lijn naar de kant van de hooge temperaturen asymptotisch nadert tot

$$u_r = k(T + \Delta).$$

Daar volgens de betrekkingen van Suppl. N°. 32*a* § 2 (zie Suppl. N°. 32*b* § 5) $\Theta_0 = \frac{15}{2}\Delta$, heeft voor $\varrho > 1$ de kromme eveneens deze beteekenis. Voor eene nadere interpretatie van de kromme in het tusschenliggende gebied zal de theorie meer moeten worden uitgewerkt.

Aan de zijde van de kleine dichtheden is de kromme in Fig. 2 geëxtrapoleerd (door een stippellijn aangegeven) tot een gedeelte dat evenwijdig aan de ϱ-as eindigt, overeenkomstig de boven aangegeven voorstelling, dat bij de kleine dichtheden de rotatiefrequenties niet meer van de dichtheid afhankelijk zijn.

In dit laatstgenoemde dichtheidsgebied wordt de rotatieenergie bepaald als bij de vereenvoudigende voorstelling van Einstein en Stern en van Oosterhuis, bij welke aan alle moleculen dezelfde rotatiesnelheid werd toegekend, of beter bij de meer uitgewerkte van Holm [1]), bij welke met de verdeeling der rotatiesnelheden over de moleculen rekening gehouden wordt.

Samenvattende mogen we wel besluiten, dat de waarnemingen van Perrier en Kamerlingh Onnes betreffende de susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof, zij mogen al geen experimentum crucis leveren tusschen de theorie van het negatieve moleculaire veld en de toepassing van de theorie der quanta op het paramagnetisme, dan toch zonder eenigen dwang [2]) passen in het

[1]) E. Holm. Ann. d. Phys. (4) 42 (1913), p, 1311. Deze voorstelling, bij welke in het systeem van draaiende moleculen alle frequenties voorkomen, en voor de verdeeling der moleculen naar de frequenties, analoog aan hetgeen Planck in zijne nieuwere theorie deed voor lineaire oscillatoren, het toestandsvlak verdeeld is in gebieden van constante waarschijnlijkheid begrensd door energielijnen $u = n\frac{h\nu}{2}$, kan met de resultaten van Bjerrum en E. v. Bahr, betreffende het discontinue karakter der absorptiespectra in het ultrarood van gassen met niet te groote dichtheid vereenigd worden door aan te nemen dat de absorptie van van buiten toegevoerde stralingsenergie slechts geschiedt wanneer het toestandspunt bij een der genoemde begrenzingen is aangekomen (b.v. doordat de door Planck, Theorie der Wärmestralung, 2te Aufl., § 151, ingevoerde waarschijnlijkheid van emissie bij het bereiken van eene dergelijke begrenzing door de aanwezigheid van het uitwendige stralingsveld gewijzigd wordt). De waarnemingen van E. v. Bahr, Verh. d. D. physik. Ges. 1913, p. 1150, betreffende HCl, schijnen meer te spreken voor deze opvatting dan voor eene verdeeling, waarbij in het toestandsdiagram alleen energielijnen $(n + \frac{1}{2})\frac{h\nu}{2}$ met punten belegd worden, welke opvatting in de p. 1402 in noot 1) aangehaalde noot bedoeld werd.

[2]) De in deze § gehouden beschouwingen betreffende het op den voorgrond

geheele systeem, hetwelk op grond van deze toepassing kan worden opgebouwd.

§ 6. De uitkomsten der vorige § betreffende de afhankelijkheid van θ_0 van de dichtheid leiden tot de volgende gevolgtrekking betreffende den invloed van de rotatiebeweging op den uitwendigen druk. Voor die dichtheden, bij welke u_r door de vergelijkingen (4) en (5) bepaald is, en bij welke $\theta_0 = \varrho^{2/3}$, worden de energie u_r en eveneens de entropie s_r voor de rotatiebeweging door dezelfde functies (alleen met eene andere waarde van θ_0) voorgesteld als de overeenkomstige grootheden voor de translatiebeweging in een ideaal gas.

De rotatiebeweging geeft dan evenals de translatiebeweging eene bijdrage tot den uitwendigen druk. De verhouding van die bijdrage, per vrijheidsgraad, tot degene, welke in een ideaal gas aan de translatiebeweging te danken is, nadert bij hooger wordende temperatuur tot de eenheid.

Bij de kleine dichtheden daarentegen, nl. in het gebied in hetwelk θ_0 niet van ϱ afhangt, geeft de rotatiebeweging geen bijdrage tot den uitwendigen druk. Dit is in overeenstemming met wat voor den druk van een ideaal gas steeds, b.v. uit het entropie-principe van Boltzmann, vergel. Suppl. N°. 24*a* § 4, of uit de viriaalstelling, wordt afgeleid. Omgekeerd blijkt hieruit de noodzakelijkheid, dat in Fig. 2 de θ_0,ϱ-lijn bij de kleine dichtheden ombuigt tot eene aan de ϱ-as evenwijdige richting, welke ombuiging door het punt $\varrho = 0{,}08$ dan ook reeds duidelijk wordt aangekondigd.

Ten slotte worde nog even teruggekomen op de in deze Mededeeling streng volgehouden aanname, dat de verdeeling van de rotatie-energie der O_2-moleculen door de aanwezigheid der N_2-moleculen niet beïnvloed wordt. Het volgende beeld zou een dergelijk gedrag kunnen geven: de O_2-moleculen gedragen zich bij de botsing (althans bij die tegen N_2-moleculen) als harde gladde bollen, zij dragen een (magnetischen) bipool (of hebben overeenkomstig Suppl. N°. 32*b* § 7 een magnetisch moment wijl zij om eene as van klein traagheidsmoment in het beschouwde temperatuurgebied met nulpuntsenergie roteeren); de N_2-moleculen zijn zoodanig gebouwd dat zij op de bipolen der O_2-moleculen geen richtende werking uitoefenen. Intusschen kan de bedoeling van dit beeld vooralsnog geene andere zijn dan aan te wijzen dat in de genoemde aanname niet iets onmogelijks gelegen is.

---

treden der rotatiefrequenties der moleculen elk voor zich, zijn n.l., gelijk ook nog in § 6 zal blijken, eene voor kleine dichtheden noodzakelijke aanvulling van de beschouwingen van Suppl. No. 32.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 140*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. *„Verdere proeven met vloeibaar helium J. Het nabootsen van een moleculairen stroom van* AMPÈRE *of van een permanenten magneet met behulp van suprageleiders."*

§ 1. *Inleiding.* Heeft men in een gesloten suprageleider een stroom opgewekt en vordert men van dezen stroom geen anderen arbeid dan dien, welke tegen den mogelijk overgebleven microrestweerstand van den geleider verricht moet worden, zoo volgt uit de geringe waarde, die de microrestweerstand hoogstens hebben kan, dat de stroom geruimen tijd zal voortduren nadat de electromotorische kracht, door welke hij opgewekt werd, heeft opgehouden te werken. Immers de relaxatietijd τ, waarin de stroom tot op e^{-1} daalt, wordt aangegeven door de verhouding $\frac{L}{r}$, van de zelfinductie L en den weerstand r van de stroombaan. Nadert r tot nul, zoo kan deze tijd tot zeer groote waarden aangroeien. Terwijl de relaxatietijd in gewone gevallen uiterst klein, voor het klosje, waarover wij terstond zullen handelen bijv. van de orde van een honderdduizendste seconde is, kan hij, als de weerstand in den suprageleidenden toestand millioenen of duizend millioenen maal kleiner wordt, zoo toenemen, dat het uitsterven van den stroom gemakkelijk te volgen zal zijn, ja misschien slechts uiterst langzaam kan plaats grijpen.

Reeds terstond toen ik in het kwik bij de lagere der met vloeibaar helium te bereiken temperaturen een suprageleider gevonden had, kwam bij mij de wensch op, het voortduren van een stroom in zulk een geleider aan te toonen en er o.a. partij van te trekken bij het onderzoek van den microrestweerstand [1]) van den suprageleider. Toch ben ik eerst geleidelijk na een voorafgaande studie van verschillende vraagstukken, die trouwens voor de kennis van de omstandigheden waarop gelet moet worden van gewicht zijn, tot de zeer eenvoudige proef gekomen, welke ik thans kan mededeelen, en die hetgeen door mij werd aangevoerd op zeer overtuigende wijze bevestigt.

Bij deze proef kon gebruik gemaakt worden van een geleider, welks eigenschappen, voor zoover zij bij het ontwerpen van de proef

[1]) Kortheidshalve wordt hier van weerstand gesproken in de beteekenis van quotient van potentiaalverschil en stroomsterkte. Bij doorstroomde suprageleiders kan (verg. Med. N°. 133) immers voorloopig slechts van spanningsverschijnselen gesproken worden, of het verband van deze met de stroomsterkte met behulp van het begrip van specifieken weerstand kan worden uitgedrukt moet nog worden onderzocht.

te pas kwamen, bekend waren. Het was het klosje van looddraad, Pb_{XII}, waarvan herhaaldelijk in mijne mededeelingen sprake is geweest. 1000 windingen looddraad van $^1/_{70}$ mm². doorsnede zijn om een messingbuisje van 0.8 cm. doorsnede gewonden en vormen daarop een 1,1 cm. dikke laag over een lengte van 1,1 cm. Bij de gewone temperatuur heeft het klosje een weerstand van 736 Ω. en daar de zelfinductie 10 milli Henry is, kan de relaxatietijd op ongeveer een tachtigduizendste seconde worden gesteld. In helium van 1°.8 K. was gevonden, dat de microrestweerstand meer dan 2×10^{10} maal kleiner dan de weerstand bij de gewone temperatuur is; de relaxatietijd zal dus van de orde van een dag worden. Ook de drempelwaarde, tot welke de stroomsterkte mag worden opgevoerd voordat er sprongsgewijze gewone weerstand ontstaat, was bepaald; bij 1.°8 K. was zij 0.8 ampère; het is duidelijk, dat reeds een kleinere stroom door het klosje voldoende is om het als een krachtig magneetje te doen werken. En eindelijk was de drempelwaarde van het magnetisch veld, beneden welke dit geen weerstand in het klosje opwekt, bekend; bij 1.°8 K. was er 1000 gauss ongeveer voor gevonden. Het was niet noodig tot een veld van deze sterkte te gaan om de proef (verg. § 3) met vrucht te kunnen nemen. De geleider was tot een gesloten geheel gemaakt, door de einden van den looddraad aan elkaar te smelten; bij vroegere proeven was gebleken, dat deze bewerking niet tot het ontstaan van gewonen weerstand leidde. Ik mocht, lettende op al het aangevoerde, mij er dus zeker van achten, dat bij dit klosje de voorwaarden voor het slagen der proefneming, vervuld waren.

§ 2. *Inrichting van de proef.* Het klosje werd in den cryostaat, die ook voor de reeks *I.* der verdere proeven met vloeibaar helium diende, met het vlak der windingen verticaal opgesteld, zoodat het op en neer geschoven en om een verticale as gedraaid kon worden. Fig. 1 geeft deze opstelling schematisch aan.

Het lag voor de hand den stroom in het klosje op te wekken door inductie. Een groote electromagneet van Weiss, werd daartoe bij den cryostaat gerold, zoodat het klosje met den cryostaat eene plaats in het interferrum vond.

Om tot een buiten twijfel staande uitkomst te geraken, is het wenschelijk den magnetischen toestand van het klosje te kunnen onderzoeken, zonder dat er andere magnetische voorwerpen in de nabijheid zijn, ook dient men te voorkomen, dat de inductiestroomen, die bij het tot stand komen en wegnemen van het veld ontstaan, elkaar geheel of gedeeltelijk opheffen (verg. § 4).

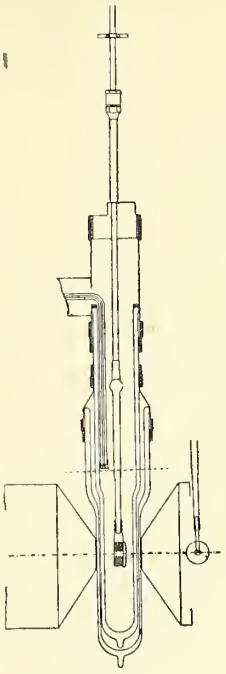


Fig. 1.

Men geeft er zich dus gemakkelijk rekenschap van, dat men goed zal doen als volgt te werk te gaan: Men bekrachtigt den electromagneet wanneer het klosje zich in den cryostaat midden in het interferrum van den electromagneet bevindt, en alles gereed is om vloeibaar helium in den cryostaat te hevelen. De stroom, bij het opwekken van het veld ontstaan, wordt dan door den gewonen weerstand, dien het klosje behoudt zoolang het helium niet is ingeschonken, in korten tijd uitgebluscht. Men draagt zorg het veld te houden beneden de drempelwaarde voor het opwekken van gewonen weerstand, die geldt bij de temperatuur, waarbij de proef zal worden verricht. Maar het klosje neemt ook dan door het inschenken van het vloeibare helium af, terwijl men het magneetveld onveranderd laat. Zoo verkrijgt men een in zichzelf gesloten suprageleidend klosje, dat zich stroomloos in een magnetisch veld bevindt. Heft men vervolgens dit veld op en verwijdert men de toestellen, die tot het opwekken er van gediend hebben, zoo zal een stroom beneden of hoogstens ten bedrage van de drempelwaarde voor stroomsterkte, die bij de temperatuur van de proef geldt, in het klosje blijven loopen. Men kan zich daarvan overtuigen door de magnetische werkingen, die het klosje in den cryostaat daarbuiten uitoefent.

Om een sterken stroom in het klosje te kunnen verkrijgen is het wenschelijk dit zoolang mogelijk af te koelen, naardien dan zoowel de drempelwaarde van het voor de inductie te gebruiken veld als de drempelwaarde van de stroomsterkte zoo groot mogelijk wordt. Bij de eerste proef werd dan ook afgedaald tot 1°.8 K. de laagste temperatuur, die betrekkelijk nog gemakkelijk te bereiken en lang te onderhouden is.

§ 3. *Berekening van de proef.* Nemen wij aan, dat het veld rechtevenredig met den tijd afneemt van H_0 tot 0, en noemen wij M de magnetische potentiaal van het klosje in het veld H, dan zal gedurende den tijd, die over het opheffen van het veld verloopt $\frac{dM}{dt}$ standvastig zijn en volgt uit

$$L\frac{di}{dt} + ri = \frac{dM}{dt}$$

bij aanvankelijk $i = 0$

$$i = \frac{1}{r}\frac{dM}{dt}\left(1 - e^{-\frac{r}{L}t}\right),$$

en bij kleine waarden van $\frac{r}{L}$ en t, zoolang M nog niet nul geworden is, met voldoende benadering,

$$i = \frac{1}{L}\frac{dM}{dt}t,$$

zoodat wanneer $M = 0$ reeds bij kleine waarden van t bereikt wordt,

$$i = -\frac{M_0}{L}$$

zal zijn geworden.

Voor onze proef was bij $H_0 = 500$ $M_0 = 1{,}57.10^6$, $L = 10.10^6$, dus zou i kunnen aangroeien tot 0,157 C. G. S. of rond 1.6 Amp. De stroom zal dus zelfs bij de halve waarde van het veld (verg. eene proef in § 4), zooeven bij de berekening van M_0 aangenomen, nog tot de drempelwaarde, 0.8 Amp., kunnen worden opgevoerd. Van het oogenblik, waarop deze waarde bereikt wordt, af zal echter gewone weerstand ontstaan en $\frac{r}{L}$ ophouden klein te zijn; het verder aangroeien van i boven de drempelwaarde i_D van i grijpt dan op andere wijze als beneden i_D plaats.

Om nauwkeurig na te gaan hoe dit geschiedt, zou men rekening moeten houden met de samengestelde wijze waarop de weerstand met de stroomsterkte van af hare drempelwaarde toeneemt. Wij kunnen ons tevreden stellen met de benadering, dat bij het overschrijden van de drempelwaarde met een gering bedrag de weerstand in eens r', een weerstand van de orde van grootte van dien onmiddelijk boven het sprongpunt wordt.

Dan zal zoo $\frac{dM}{dt}$ dezelfde waarde behoudt de stroom (bij dergelijke verwaarloozing als boven) nog met een zeker bedrag, $i - i_D = \frac{1}{r'}\frac{dM}{dt}$ kunnen stijgen, dat echter spoedig bereikt wordt, dan verder standvastig blijft en dat als $M = 0$ en $\frac{dM}{dt} = 0$ is geworden in korten tijd verdwijnt. Blijkens de waarden van M en r' zullen wij, zoo M niet zeer snel verandert van $i - i_D$ mogen afzien zoolang wij niet eene verklaring van alle details, die bij de waarneming zich voordeden beoogen.

Wij komen dus tot de gevolgtrekking, dat (zie fig. 2) de stroom bij eene voldoende waarde van M_0 bij de afname van M tot nul de drempelwaarde, die bij de temperatuur van de proef geldt, bereiken

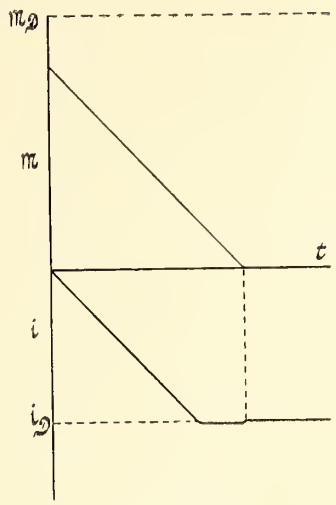


Fig 2.

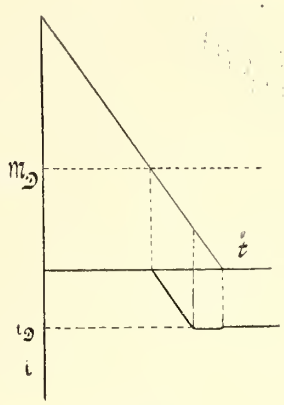


Fig. 3.

zal en nadat het inductieproces is afgeloopen zal blijven voortbestaan, terwijl men eerst langen tijd t' later volgens

$$i' = i_D e^{-\frac{r}{L}t'}$$

in overeenstemming met de groote waarde van den relaxatietijd $\frac{L}{r}$ duidelijke vermindering er van zal waarnemen.

Wat het geval betreft, dat men met eene waarde van M begint die boven de drempelwaarde M_D van weerstandsopwekking door het magnetische veld ligt, dit wordt voorgesteld in fig. 3, die na het vorige wel geen nadere toelichting vereischt. De uitkomst wordt weder door de drempelwaarde i_D van de stroomsterkte beheerscht.

Bij onze proef kon men echter blijkens de boven opgegeven waarden met een aanvankelijke veldwaarde veel kleiner dan M_D volstaan.

Op grond van de boven gegeven berekening mag men verwachten, dat het onderzoek naar de magnetische werking van het klosje (waarin volgens de bepaling van de drempelwaarde een stroom $i_D = 0.8$ amp. ongeveer zou kunnen worden opgewekt) met een gewoon kompasje, dat bij den cryostaat gebracht wordt, kan geschieden.

§ 4. *Bijzonderheden van de proef.* De uitkomst bewees de juistheid der overleggingen, welke in de vorige §§ zijn medegedeeld. Het veld werd ter sterkte van 500 gauss genomen. In 10″ werd dit

verminderd tot 250 gauss, onmiddellijk daarop werd de electromagneet in 5″ weggerold. De naald van het vervolgens ter zijde (Oosten) van de cryostaat, ter hoogte van het klosje en op 8 cm. afstand daarvan opgestelde kompasje richtte zich bijna loodrecht op de meridiaan. Door compensatie van de werking op de naald met behulp van een aan de andere zijde van de naald (Oosten) opgesteld hulpklosje van ongeveer gelijke afmetingen als het proefklosje en van 700 windingen, werd gevonden, dat in het proefklosje een stroom van ongeveer 0.5 à 0.6 amp. liep [1]). Draaien [2]) van het klosje en verplaatsen van het kompasje om den cryostaat heen bevestigde deze uitkomst. Een uur lang werd gecontroleerd, dat de stroom, voor zoover de afwijking van het kompasje er over liet oordeelen (10%), niet merkbaar verminderde. In het laatste half uur was het klosje niet meer op 1°.8 K., doch op de temperatuur van onder atmosferischen druk kokend helium, 4°.25 K., gehouden. Er is wel geen twijfel aan, dat de waarneming ook bij deze temperatuur veel langer had kunnen worden voortgezet voor dat men belangrijke vermindering van den stroom zou hebben opgemerkt. Een te Leiden in vloeibaar helium afgekoeld en met stroom voorzien klosje, zou, in helium gedompeld blijvende, een niet onbelangrijke reis kunnen maken om naar elders overgebracht, daar de permanent magnetische werking van een met stroom voorzienen suprageleider te kunnen aantoonen. Gaarne zou ik deze proef hier vertoond hebben, evenals ik hier in 1906 vloeibare waterstof bracht, doch mijne middelen laten nog niet toe het vloeibare helium te transporteeren.

Terwijl de proef, voorzoover nu vermeld, aantoont, dat een in den suprageleidenden draad opgewekte stroom blijft doorloopen, wordt aan dit proces onmiddellijk een einde gemaakt zoodra gewone weerstand in den keten wordt opgewekt. Wanneer het klosje uit het helium wordt gelicht, wordt de stroom in een oogwenk uitgebluscht, de temperatuur van het klosje stijgt zeer spoedig boven het sprongpunt van lood (6° K.?), en in plaats van den zeer langen treedt dan een zeer korte relaxatie tijd in. Weder indompelen van het klosje mits niet te spoedig na het uitlichten, brengt niet opnieuw magnetische werking te voorschijn.

Wordt de proef verricht met de windingen van het klosje even-

[1]) Eene herhaling bij 4°.25 K. gaf ruim 0.4 amp. Een latere bij 2°.3 K. met groote beginwaarde van het veld 0.6 amp. (zie verder). Het klosje heeft dan een magnetisch moment van 150 en gedraagt zich alsof het eene remanente magnetisatie 50 had.

[2]) Vooraf was ook nog aangetoond, dat het glas niet remanent magnetisch werd, (zie verder noot 1 pg. 1420).

wijdig aan het veld zoo zou men geen werking verwachten. Deze verwachting werd in zooverre bevestigd, dat slechts eene geringe werking werd waargenomen. Zij was voldoende daaruit te verklaren, dat het niet gelukt was de windingen juist evenwijdig aan het veld te stellen [1]).

Begint men met eene veldwaarde boven de drempelwaarde M_D van het veld, zoo is, gelijk in fig. 3, weergegeven werd de uitkomst dezelfde. Bij eene proef waarbij de temperatuur 2°.03 K en het aanvankelijk veld 5000 gauss was, werd gevonden $i = 0.6$ amp.

Wanneer men het veld in het suprageleidende klosje eerst opwekt en daarna weder opheft, door den bekrachtigden electromagneet bij den cryostaat te brengen en vervolgens weer te verwijderen, zou er wanneer wij niet op de drempelwaarde van de stroomsterkte te letten hadden, volgen de boven gevolgde redeneering, (afziende van het uiterst langzame verminderen met den tijd) geen resulteerende stroom moeten overblijven. Immers voor de tweede periode geldt $i - i_1 e^{-\frac{L}{r}t'} = \frac{M_1 - M}{L}$, als i_1 de in de eerste periode bereikte stroomsterkte bij het ontstaan van M_1 is. Zorgen wij, dat wij beneden de drempelwaarde van de stroomsterkte blijven, zoo zal dit geval verwezenlijkt worden. Het is weergegeven in fig. 4 door de lijnen, die het verloop van het veld M_b en de stroomsterkte i_b met den tijd aangeven. Wordt de drempelwaarde van stroomsterkte bij het aangroeien van M bereikt, zoo neemt de stroom bij het weder aangroeien van M niet merkbaar toe; van het oogenblik, dat M ophoudt aan te groeien neemt hij de drempelwaarde aan en blijft hierop tot M begint af te nemen; dan neemt de stroomsterkte af en wordt nul, wanneer het veld nog niet nul is geworden; bij het verder afnemen van het veld, neemt de stroom het tegengestelde teeken aan en blijft als resulteerende over

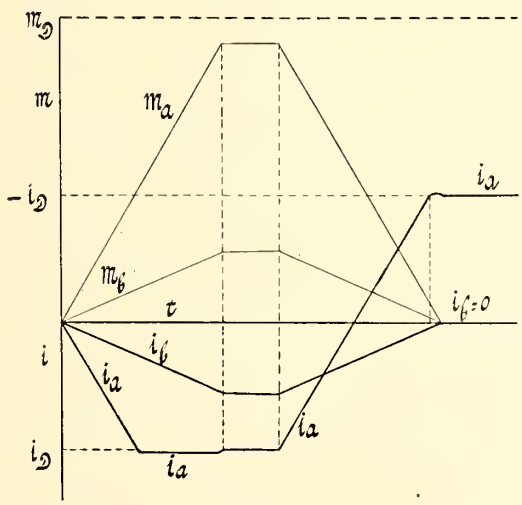


Fig. 4.

[1]) Deze proef was eenige dagen voor de hoofdproef genomen zonder dat zij op deze wijze beoogd was. Na de hoofdproef kwam het nog niet tot eene herhaling er van.

met de waarde, die bereikt wordt wanneer $M = 0$ wordt, wanneer deze waarde onder de drempelwaarde blijft, of wel met de drempelwaarde, wanneer deze bereikt wordt, voordat $M = 0$. De stroom overschrijdt dan van het oogenblik, dat de drempelwaarde bereikt wordt, tot dat $M = 0$ wordt, de drempelwaarde een weinig. Het laatste geval is in fig. 4 aangegeven door de lijnen, die het verloop van het veld M_a en den stroom i_a met den tijd voorstellen.

Een voorbeeld van het door a aangegeven geval werd geleverd door een proef, waarbij het bij den cryostaat gebrachte magneetveld 500 gauss was. Er werd een sterke resulteerende stroom gevonden evenals toen het klosje, dat zich stroomloos in het veld van 500 bevond, suprageleidend gemaakt was en daarna het veld werd opgeheven. Een voorbeeld dat nagenoeg het geval b voorstelt werd verkregen toen de proef van bijbrengen en verwijderen van het veld met een veldsterkte van 200 gauss werdt verricht. De compensatie had ook in dit geval nog niet geheel plaats en was iets gunstiger bij langzaam naderen dan bij snel naderen.

Er moet bij het stijgend veld ook op de complicatie van den invloed van het eigen veld op de drempelwaarde van veld en stroomsterkte worden gelet. Trouwens er is bij de proeven nog wel meer opgemerkt, dat nog niet verklaard [1]) is. Zij zijn in eerste uitvoering ook slechts gebrekkig geweest. Niettemin kunnen zij samen dienen ter verdere bevestiging van de hoofdproef, waarbij het gelukt is in een geleider zonder electromotorische kracht en zonder toeleidingsdraden [2]) een stroom blijvend te onderhouden bij benadering een permanente magneet of liever een moleculairstroom van Ampère na te bootsen.

De electronen eenmaal in den geleider in strooming gebracht blijven op dezelfde wijze vrijwel ongestoord verder rondstroomen, de electro-kinetische energie, die MAXWELL door het beeld van de daaraan gekoppelde draaiende trage massa's in den ether voorstelt, blijft voortbestaan, de vliegwieltjes in zijn beeld blijven met dezelfde

[1]) Natuurlijk is een van de eerste te beantwoorden vragen welke rol magnetische eigenschappen van lood en messing gespeeld kunnen hebben. Immers moet nog bewezen worden dat deze niet in aanmerking komen hoe sterk de uitblusschingsproef ook er op wijst dat zij niet de oorzaak van de verschijnselen zijn. Uit de proef waarbij de windingen evenwijdig aan de krachtlijnen stonden, mag intusschen wel reeds op zich zelf worden afgeleid, dat de magnetisatie van het klosje slechts een ondergeschikte rol speelt in vergelijking met de electromagnetische werking van den stroom, aan welke ik de afwijking van de kompasnaald toeschrijf.

[2]) Opgemerkt zij nog, dat men de gelegenheid heeft door temperatuurverandering van een klein deel van den geleider een zeer fijn te regelen weerstand in te schakelen zonder hem aan te raken.

snelheid verder draaien; het aanbrengen van de geringste gewone weerstand van geleiders zet het mechanisme in een oogwenk stop. Al heeft men zich van de proef ook rekenschap gegeven, zoo maakt het toch een diepen indruk het door MAXWELL ontworpen beeld, thans aangevuld met de voorstelling van electronen, daarin zoo duidelijk verwezenlijkt te zien.

Het spreekt ook wel van zelf, dat zich aan de vorige beschouwingen verdere [1]) plannen vastknoopen; doch ik meen mij hier tot de enkele mededeeling van de verrichte proef te mogen bepalen.

Voor de bibliotheek der Akademie worden de volgende boeken ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer F. A. F. C. WENT een exemplaar van „*Flora voor de Nederlandsche West-Indische eilanden*", (3e uitgave van het van Eeden-fonds van het Koloniaal Instituut te Amsterdam) door Dr. J. BOLDINGH en een exemplaar van „*The Flora of Curaçao, Aruba and Bonaire*", (2e stuk van „*The Flora of the Dutch West Indian Islands*") door denzelfden schrijver.

2. door den Heer W. DE SITTER een exemplaar van „*Inleiding tot de methode der kleinste kwadraten*". Naar het Kollege, gegeven aan de Universiteit te Leiden door Dr. W. DE SITTER, op verzoek van de Philosophische Faculteit der Leidsche studenten bewerkt door C. DE JONG.

De vergadering wordt gesloten.

[1]) Vergelijk ook MAXWELL, Electricity and Magnetism II. Ch. VI.

E R R A T U M.

In het Verslag der Vergadering van 28 Februari 1914.

p. 1028 r. 13 en 14 v. b. in pl. v. „onmerkbaar" leze men „niet van belang".

(12 Mei, 1914).

REGISTER.

Aardkunde. Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat de Heer G. A. F. Molengraaff verhinderd is de Regeering te vertegenwoordigen op het 12de internationaal Geologisch Congres. 2.

— K. Martin: „Wanneer is de Indische Archipel gescheiden van de Tethys". 732.

— L. Rutten: „Elephas antiquus Falc, uit de Waal bij Nijmegen". 781.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over het jaar 1913. 845.

— H. A. Brouwer: „Over homoeogene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten". 998.

aardmetalen (Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame) en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het Beryllium. 1188.

abel's integraalvergelijking (Toepassing van Sonine's uitbreiding van). 265.

absorptielijnen D_1 en D_2 (Over de structuur van de). 1037. 1388.

acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus (Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van). 963.

adsorptie isotherm (Verband tusschen de) en de wetten van Proust en Henry. 941.

aethylnitramine (Over 2.3.4.6 Tetranitrophenylmethyl- en). 293.

aethylsulfaten (Over de isomorfie van de) der zeldzame aardmetalen, en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het Beryllium. 1188.

akademie (Bericht dat het jaarlijksch subsidie der) verhoogd is. 1222.

aldehyde (Over de vorming van een) uit divinylglycol. 289.

alkohol (De invloed van) op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. 75.

allotropie (De) van antimoon. I. 732.

— (De) van bismuth als verklaring van zijn physico-chemisch gedrag. 249.

— (De) van het kadmium. I. 420. II. 1294.

— (De) van koper. I. 627. II. 1299.

— (De) van zink. I. 532. II. 1301.

— (De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van) en haar beteekenis voor chemie, physica en techniek. 631.

— (De toepassing van de theorie der) op electromotorische evenwichten. 642. II. 1333

— en elektromorisch evenwicht. 779. Antwoord aan den Heer E. Cohen. 993.

ALLOTROPIE (De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel). 1138.

AMIDEN (Bijdrage tot de kennis der). 285.

AMIDO-OXALYLBIUREET $CO\,NH_2$ / $CO\,NH\,CO\,NH\,CO\,NH_2$ (Over de synthese van). 190.

AMPHIBIËN (De verschuiving der motorische kernen in de oblongata van Myxine glutinosa en bij sommige). 315.

Anatomie. C. T. VAN VALKENBURG en L. H. J. MESTROM: „De optische centra van een anophthalmos". 35.

— H. A. VERMEULEN: „De dorsale motorische vaguskern bij sommige huisdieren en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur". 308.

— P. RÖTHIG: „Bijdragen tot de leer der Neurobiologie. De verschuiving der motorische kernen in de oblongata van Myxine glutinosa en bij sommige Amphibiën (Necturus mac., Cryptobranchus japonicus, Bufo en Rana)". 315.

— A. J. HOVY: „Over de verhouding tusschen witte en grijze stof in het centrale zenuwstelsel". 324.

— J. BOEKE: „Over samengroeiing van gevoels- en bewegingszenuwen". 2de mededeeling. 525.

— L. BOLK: „Tot welke gebitreeks behooren de kiezen?" 621.

— A. J. P. VAN DEN BROEK: „Over pterionnaden en pterionbeenderen". 662.

— F. THEUNISSEN: „Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van Acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus". 963.

— P. RÖTHIG en C. U. ARIËNS KAPPERS: „Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van Myxine glutinosa". 1200.

ANILINE (Over verbindingen van) met zoutzuur. 570.

ANOPHTHALMOS (De optische centra van een). 35.

ANTAGONISME (Een bijdrage tot de kennis van het) tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende epidermiscellen. 821.

ANTIGENEN (Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde). 1ste mededeeling. 654.

ANTIMOON (De allotropie van). I. 732.

— (De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd). 1110.

ANTISTOFFEN (Over de vorming van) na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen. 1ste mededeeling. 654.

ARENDSEN HEIN (S. A.). Aanbieding eener verhandeling „Contributions to the Anatomy of Monodon". 1037. Verslag hierover. 1043.

ARGON (De dampspanningen van vast en vloeibaar) van het kritisch punt tot —206° C. 510.

— (Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van het vaste) tot —205°. 1212.

ARIËNS KAPPERS (C. U.). Zie KAPPERS (C. U. ARIËNS).

ARISZ (L.). Over het TYNDALL-verschijnsel in gelatine-oplossingen. 240.

ARISZ (L.). Toestandsveranderingen in gelatine-oplossingen. 450.

ARISZ (W. H.). Positieve en negatieve phototropie van top en basis bij kiemplantjes van de haver (Avena sativa). 361.

— „Lichtstemming bij de haver". 536.

ASCH (W. en D.). Verzoek om ondersteuning voor het voortzetten van hunne chemische onderzoekingen op grond van eene nieuwe door hen opgestelde theorie. 248. Verslag hierover. 396.

ASSOCIATIE der Akademiën (Verzoek over toelating van de Royal Society te Edinburg en van de Societas Scientiarum fennicae tot lid der internationale). 248.

— Bericht dat bovengenoemde vereenigingen tot lid der Associatie zijn toegelaten. 620.

— Verzoek om opgave der gedelegeerden aan de Kön. preuss. Akademie der Wissenschaften. 843.

ATEN (A. H. W.) en A. SMITS. De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten. II. 1333.

ATOMEN (Het volume der molekulen en het volume der samenstellende). 782.

ATOOMGEWICHTEN (De roode lithiumlijn en de spektroskopische bepaling van). 162.

AUSCULTATIE (De oesophageale) en de registratie der oesophageale harttonen. 956.

AVENA SATIVA. Zie HAVER.

BACKER (H. J.). Over de nitratie van methylureum. 770.

BAKHUYZEN (E. F. VAN DE SANDE). Over de beteekenis van een door J. E. DE VOS VAN STEENWIJK gevonden term in de maan's rechteklimming. 90.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: „Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich". 2e gedeelte. 95. Naschrift. 988.

— Verslag van het behandelde op de door hem bijgewoonde internationale conferentie inzake radiotelegrafische tijdseinen. 522.

BARCELONA (Uitnoodiging van de Real Academia de Ciencias y Artes te) tot bijwoning van de herdenking van het 150-jarig bestaan. 620.

BENJAMINS (C. E.). De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale harttonen. 956.

BERYLLIUM (Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het). 1188.

BETH (H. J. E.). De omhullende der osculeerende ellipsen, beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn. 838. 857.

BEWEGINGSZENUWEN (Over samengroeiing van gevoels- en). 2de mededeeling. 525.

BEWOLKING (Over het verband tusschen) en duur van zonneschijn. 250.

BEIJERINCK (M. W.). Oxydatie van mangaancarbonaat door microben. 415.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer Z. KAMERLING: „De reguleering van de verdamping bij Viscum album en Rhipsalis Cassytha. Een bijdrage tot het antagonisme tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende epidermiscellen". 821.

— Over het nitraatferment en over de physiologische soortvorming. 1163.

BEYRICHIA TUBERCULATA KLÖDEN sp. (De stand der schalen van). 117.

BINNENLANDSCHE ZAKEN (Minister van). Zie MINISTER van Binnenlandsche Zaken.

BINNENPLANETEN (Over de hypothese van SEELIGER omtrent de afwijkingen in de beweging van de). 1229.

BISMUTH (De allotropie van) als verklaring van zijn physico-chemisch gedrag. 249.

BLAAUW (A. H.). De primaire photogroeireactie en de oorzaak der positieve krommingen van Phycomyces nitens. 706.

BLADSTANDEN (De leer der). 249.

BOEKE (J.) Over samengrociing van gevoels- en bewegingszenuwen. 2de mededeeling. 525.

BOEKGESCHENKEN (Aanbieding van). 153. 245. 393. 520. 617. 719. 1218. 1421.

BOER (S. DE). Over den reflectorischen invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel op de lijkverstijving bij koudbloedige dieren. 971.

BÖESEKEN (J.) en J. F. CARRIÈRE. Over het dichlooracetyleen. 1186.

BÖESEKEN (J.) en W. D. COHEN. Over de reductie van aromatische ketonen. 52. II. 981.

BÖESEKEN (J.) en K. H. A. SILLEVIS. Over de stabiliteit van ringvormige koolwaterstoffen in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan. 441.

BÖESEKEN (J.) en P. E. VERKADE. Het mechanisme der zuurvorming van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water. 634.

BOIS (H. DU). Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. MARTIN: „Der magneto-optische KERR-effect bei ferro-magnetischen Verbindungen". IV. 367.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. J. DE HAAS: „De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon". 1110.

BOKHORST (S. C.), A. SMITS en J. W. TERWEN. De dampspanningslijnen van het stelsel fosfor. I. 1145.

BOLK (L.). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren C. T. VAN VALKENBURG en H. J. MESTROM: „De optische centra van een anophthalmos". 35.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. A. VERMEULEN: „De dorsale motorische vagusкern bij sommige huisdieren en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur". 308.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. RÖTHIG: „Bijdragen tot de leer der Neurobiologie. De verschuiving der motorische kernen in de oblongata van Myxine glutinosa en bij sommige amphibiën (Necturus mac., Cryptobranchus japonicus, Bufo en Rana)". 315.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. J. HOVY: „Over de verhouding tusschen witte en grijze stof in het centrale zenuwstelsel". 324.

— Tot welke gebitreeks behooren de kiezen? 621.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. J. P. VAN DEN BROEK: „Over pterionnaden en pterionbeenderen". 662.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. THEUNISSEN: „Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van Acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus". 963.

BOLK (L.). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren P. RÖTHIG en C. U ARIËNS KAPPERS: „Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van Myxine glutinosa". 1200.

BOLTZMANN (Een mechanisch theorema van) en zijne betrekking tot de quantentheorie. 586.

BONNEMA (J. H.). De stand der schalen van Beyrichia tuberculata Klöden sp. 117.

— Bijdrage tot de kennis van het geslacht Kloedenella ULRICH en BASLER. 1087.

BORACIET (Over Röntgenogrammen van den), verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur. 725.

BORNWATER (J. TH.). Over de synthese van amido-oxalylbiureet

$$\begin{matrix} \text{CO NH}_2 \\ | \\ \text{CO NH CO NH CO NH}_2 \end{matrix}$$

". 190.

BOSCH (J. C. VAN DEN) en ERNST COHEN. De allotropie van antimonium I. 732.

BRAVAIS (De theorie van) (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de correlatie. 1075. 1265.

BROEK (A. J. P. VAN DEN). Over pterionnaden en pterionbeenderen. 662.

BROUWER (H. A.). Over homoeogene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau, en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten. 998.

BRUIN (G. DE) en ERNST COHEN. Een nieuw beginsel tot direkte meting van den osmotischen druk. 157.

— De invloed van den druk op de elektromotorische kracht van den loodakkumulator. 159.

BRUYN (C. A. LOBRY DE) en A. SMITS. Het optreden van een boven-kritisch mengpunt bij de koëxistentie van twee mengkristalphasen. 549.

BÜCHNER (E. H.) en L. K. WOLFF. Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen. II. 1323.

BUITENZORG-FONDS (Herinnering aan de hoogleeraren in de botanie aan de Rijks Universiteiten dat dit jaar weder eene uitzending voor het) zal kunnen plaats vinden. 1223.

BUNDEL (De quadrupelinvolutie der cotangentiale punten van een kubischen). 1385.

BUTAAN (De viriaalcoefficient B voor normaal). 330.

— (De viscositeit van den damp van normaal). 336.

CANNA INDICA (Kruisingsproeven met). 773.

CARBONZUURANHYDRIDEN (Over een nieuwe bereiding van). 996.

CARDINAAL (J.). Verslag over eene verhandeling van den Heer S. L. VAN OSS. 522.

CARRIÈRE (J. F.) en J. BÖESEKEN. Over het dichlooracetyleen. 1186.

CELLEN (De rangschikking der motorische) in de hersenen van Acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus. 963.

CHEMISCHE CONSTANTE (De) en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas. 1215.

CHEMOTAXIS (Over den invloed van onderhuidsche terpentijninjecties op den) op ver verwijderde plaatsen. 580.

CINCHONA LEDGERIANA MOENS (Over het voorkomen van kinine in het zaad van). 211.

COHEN (ERNST). Bekrachtiging zijner benoeming tot gewoon lid. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. J. H. van GINNEKEN: „Economische uitlooging". 192.
— De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek. 631.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. R. KRUYT: „Pseudoternaire stelsels van zuuranhydriden en water. I. Phtaalzuuranhydride". 695.
— Allotropie en elektromotorisch evenwicht. 779. Antwoord van den Heer A. SMITS. 993.
— en J. C. van den BOSCH. De allotropie van antimonium. I. 732.
— en G. de BRUIN. Een nieuw beginsel tot direkte meting van den osmotischen druk. 157.
— De invloed van den druk op de elektromotorische kracht van den loodakkumulator. 159.
— en W. D. HELDERMAN. De allotropie van het kadmium. I. 420. II. 1294.
— De allotropie van zink. I. 532. II. 1301.
— De allotropie van koper. I. 627. II. 1299.
— en A. L. Th. MOESVELD. De allotropie van bismuth als verklaring van zijn physico-chemisch gedrag. 249.
COHEN (W. D.) en J. BÖESEKEN. Over de reductie van aromatische ketonen. 52. II. 981.
COMPLEXEN (Bilineaire congruenties en) van vlakke algebraische krommen. 748.
CONGRÈS mondial des Associations internationales (Uitnoodiging tot bijwoning van het 2e). 3.
CONGRESS (International electrical). Circulaire van het in September 1915 te San Francisco te houden. 722.
CONGRUENTIE (Een bilineaire) van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort. 756.
— (Een bilineaire) van rationale biquadratische ruimtekrommen. 1069.
CONGRUENTIES (Bilineaire) en complexen van vlakke algebraische krommen. 748.
CONVERSIESALPETER (De reciproke zoutparen $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3$ en de bereiding van). 945.
CORRELATIE (De theorie van BRAVAIS (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de). 1075. 1265.
CROMMELIN (C. A.). Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XV. De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot —206° C. 510. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanning van argon tot —205°. 1212.
— en H. KAMERLINGH ONNES. Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. Vloeistofdichtheden van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.
CRYOMAGNETISCH ONDERZOEK (Toestel voor het algemeen) van stoffen met kleine susceptibiliteit. 499. Vervolg. 835.
CRYOMAGNETISCH TOESTEL (Wijziging van het) van KAMERLINGH ONNES en PERRIER. 838. 1002.

CURIE (Madame M. S.). Bekrachtiging harer benoeming tot buitenlandsch lid. 2.
— Dankzegging voor hare benoeming. 2.

CURIE (De afwijkingen in de wet van) in verband met de nulpuntsenergie. 217.

CYAAN (De stelsels fosfor en). 40.

CYCLOHEXEEN (De omzetting van) in benzol en cyclohexaan. 441.

DAMP (De viscositeit van den) van normaal butaan. 336.

DAMPDRUK (De) van koolzuur in het temperatuurgebied van — 140° C. tot ongeveer 160° C. 239.
— (De) van koolzuur in het temperatuurgebied van — 140° C. tot ongeveer — 160° C. 380.

DAMPSPANNING (De) van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt. 240. 389.

DAMPSPANNINGEN van stoffen met lage kritische temperatuur bij lage gereduceerde temperaturen. I. Dampspanningen van koolzuur in het gebied van ongeveer — 160° C. tot — 183° C. 226. II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van — 140° C. tot ongeveer — 160° C. 239. 380.
— van het vaste argon (Hernieuwde bepaling van de) tot — 205°. 1212.
— (De) van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot — 206° C. 510.

DAMPSPANNINGSLIJNEN (De) van het stelsel fosfor. I. 1145.

DARMBEWEGINGEN (Snelheid der) bij verschillende zoogdieren. 32.

DICHLOORACETYLEEN (Over het). 1186.

DICHTHEID (Over de wijze waarop de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen van de) afhangt. 1401.

DIEPZEEONDERZOEKINGEN (Verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken omtrent deelneming van Nederland aan) in den Atlantischen Oceaan bij de opening van het Panamakanaal. 1040. Verslag hierover. 1041.

DIEREN (De betrekking tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte bij de gewervelde). 593.

Dierkunde. Jaarverslag van het Zoölogisch Insulindefonds over het jaar 1913. 844.
— Aanbieding eener verhandeling van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN : "Contributions to the anatomy of Monodon". 1037. Verslag hierover. 1043.

DIFFERENTIAALVERGELIJKINGEN (Over de singuliere oplossingen van gewone en partieele) van de eerste orde. 1047.

DIFFUSIECOËFFICIENT (De) van gassen en de wrijvingscoëfficient van gasmengsels. 1158.

DISPERSIE-THEORIE (Toetsing van de) der zonneverschijnselen aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN betreffende verplaatsingen van de FRAUNHOFERsche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken. 1037. 1243.

DIVINYLGLYCOL (Over de vorming van een aldehyde uit). 289.

DOYER Mej. (L. C.). Energie-omzettingen tijdens de kieming van tarwekorrels. 1358.

DRUK (De invloed van den) op de elektromotorische kracht van den loodakkumulator. 159.

DUBOIS (EUGÈNE). De betrekking tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte bij de gewervelde dieren. 593.

DWARSMAGNETISATIE (De invloed van temperatuur en) op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon. 1110.

EDINBURG (Royal Society te). Uitnoodiging tot bijwoning der John Napiers tercentenary commemoration. 843.

EDWARDS (ARTHUR N.). Inzending van een manuscript. 3.

EENHEID aller stoffen (Een nieuwe betrekking tusschen kritische grootheden en over de) in hun thermisch gedrag. 793. Vervolg. 885. 1093. 1303.

EFFUSIEFGESTEENTEN (Over de homoeogene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende). 998.

EHRENFEST (P.). Een mechanisch theorema van BOLTZMANN en zijne betrekking tot de quantentheorie. 586.

EIGENTRILLINGEN (De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der) op de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas. 1215.

EINSTEIN's gravitatietheorie (Over een stelsel krommen dat in) optreedt. 61.

EINTHOVEN (W.). Verslag over het schrijven van den Minister van Binnenl. Zaken inzake een verzoek van de Allgemeine Radium-Aktien-Gesellschaft. 722.

ELECTRICAL CONGRESS (Circulaire van het in September 1915 te San Francisco te houden International). 722.

ELECTROCARDIOGRAMMEN van overlevende menschelijke embryonen. 923.

ELECTRONEN (Over de theorie der vrije) in metalen. 108.

ELEKTROMOTORISCHE KRACHT (De invloed van den druk op de) van den loodakkumulator. 159.

ELEMENTEN (Over canonieke) 344.

ELEPHAS ANTIQUUS FALC. uit de Waal bij Nijmegen. 781.

ELIAS (G. J.). Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2. 1037. 1388.

ELLIPSEN (De omhullende der osculeerende) beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn. 838. 857.

EMBRYONEN (Electrocardiogrammen van overlevende menschelijke). 923.

ENERGIE (Over de verdeelingswet der). III. 84. IV. 473. V. 1131.

ENERGIEOMZETTINGEN tijdens de kieming van tarwekorrels. 1358.

ENTROPIE (Over de vraag of bij het absolute nulpunt de) bij menging verandert. 701.

EPIDERMISCELLEN (Een bijdrage tot de kennis van het antagonisme tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende). 821.

ERRATA. 154. 246. 394. 520. 618. 1421.

EVENWICHT (Allotropie en elektromotorisch). 779. Antwoord van den Heer A. SMITS. 993.

EVENWICHTEN (De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische). 642. II. 1333.

— in ternaire stelsels. VIII. 8. IX. 463. X. 558. XI. 667. XII. 734. XIII. 926. XIV. 1170. XV. 1271.

EYKMAN (C.). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren C. J. C. van HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYSE: „De invloed van alkohol op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid". 75.

EYKMAN (C). Aanbieding eener mededeeling van den heer L. K. WOLFF: „Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen". 1e mededeeling. 654.

FERROMAGNETISCHE LICHAMEN (Over de magnetisatie van) in verband met de aanname eener nulpuntstheorie. 393. 476. II. 490.

FOSFOR (De dampspanningslijnen van het stelsel). I. 1145.

— en cyaan (De stelsels). 40.

FOTOSFEER-VERSCHIJNSELEN (Over de uitlegging van). 64.

FOUTEN in de ruimte (De theorie van BRAVAIS over de) voor de meerdimensionale ruimte met toepassing op de correlatie. 1075. 1265.

FRANCHIMONT (A. P. N.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. TH. BORNWATER: „Over de synthese van amido-oxalylbiureet $\begin{vmatrix} \text{CO NH}_2 \\ \text{CO NH CO NH CO NH}_2 \end{vmatrix}$". 190.

— Bijdrage tot de kennis der amiden. 285.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. BACKER: „Over de nitratie van methylureum". 770.

FRAUNHOFERSCHE LIJNEN (Toetsing van de dispersie-theorie der zonneverschijnselen aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN, betreffende de verplaatsingen van de) in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken. 1037. 1243.

FUNCTIES van HERMITE (Over de). 1057. 1285.

GAS (Over de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig) volgens de theorie der quanta. 98.

— (De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig). 1215.

GASISOTHERMEN (Instrumentarium ter bepaling van) tot omstreeks 3000 Atm. 679. Vervolg 808.

GASSEN (De diffusiecoëfficient van) en de wrijvingscoëfficient van gasmengsels. 1158.

GASWISSELING (De invloed van alkohol op de respiratorische) in rust en bij spierarbeid. 75.

GEBITREEKS (Tot welke) behooren de kiezen. 621.

GEE (A. L. W. DE), A SMITS en A. KETTNER. Over het phyrophorisch verschijnsel bij metalen. 990.

GELATINE OPLOSSINGEN (Over het TYNDALL verschijnsel in). 240.

— (Toestandsveranderingen in). 450.

GELEIEN (Over het gedrag van) tegenover vloeistoffen en hare dampen. II. 1323.

GELUIDSVERSTERKING en geluidselectie door micro-telefoon-toestellen. 3.

GELIJKSTROOMWEERSTAND (De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den) van gekristalliseerd antimoon. 1110.

GEOLOGISCHE COMMISSIE (Jaarverslag der) over het jaar 1913. 845.

— (Verzoek der) om aan de Regeering voor te stellen over te gaan tot eene nieuwe uitgave van de Geologische Kaart van Nederland. 1223.

GEOLOGISCHE KAART van Nederland (Verzoek aan de Geologische Commissie om aan de Regeering voor te stellen over te gaan tot eene nieuwe uitgave der). 1223.

Geophysica. Verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende het deelnemen van Nederland aan diepzeeonderzoekingen in den Atlantischen Oceaan bij de opening van het Panamakanaal. 1040. Verslag hierover. 1041.

GEVOELS- en bewegingszenuwen (Over samengroeiing van). 2de mededeeling. 525.

GILL (D.). (Hulde aan de nagedachtenis van). 722.

GINNEKEN (P. J. H. VAN). Economische uitlooging. 192.

GOENTOER (Over de homoeogene insluitsels van Kawah Idjen) en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten. 998.

GOLGI (C.). Bekrachtiging zijner benoeming tot buitenlandsch lid. 2.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 156.

GRAVITATIETHEORIE (Over een stelsel krommen dat in EINSTEIN's) optreedt. 61.

GREENWICH (Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te). 2e gedeelte. 95. Naschrift. 988.

GRONINGEN (Rijks Universiteit te). Uitnoodiging tot bijwoning van de plechtige herdenking van het 300-jarig bestaan. 722.

GROOTHEID (Over den thermodynamischen potentiaal als kritische). 1ste gedeelte. 1351.

HAAS (W. J. DE). De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon. 1110.

HAGA (H.). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren F. M. JAEGER en A. SIMEK: „Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers". 762.

— en F. M. JAEGER. Over Röntgenogrammen van den Boraciet, verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur. 725.

HAMBURGER (H. J.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. LAQUEUR: „Snelheid der darmbewegingen bij verschillende zoogdieren". 32.

— Over den invloed van onderhuidsche terpentijninjecties op de chemotaxis op ver verwijderde plaatsen. 580.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. LAQUEUR: „Over den levensduur van geïsoleerde zoogdier-organen met automatische funktie". 1318.

HANDELSHOOGESCHOOL te Rotterdam (Uitnoodiging tot bijwoning van de opening der Nederlandsche). 596.

HARTTONEN (De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale). 956.

HAVER (Avena sativa) (Positieve en negatieve phototropie van top en basis bij kiemplantjes van de). 361.

— (Lichtstemming bij de). 536.

HELDERMAN (W. D.) en ERNST COHEN. De allotropie van het kadmium. I. 420. II. 1294.

— De allotropie van zink. I. 532. II. 1301.

— De allotropie van koper. I. 627. II. 1299.

HELIUM (Verdere proeven met vloeibaar). II. VII. 125. II. VIII. 137. I. IX. 1027. J. 1413.

HELMERT (FR. R.). Bekrachtiging zijner benoeming tot buitenlandsch lid. 2.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.

HERMITE (Over de functies van). 1057. 1285.

HERSENEN (Over de rangschikking der motorische cellen in de) van Acipenser ruthenus en Lepidosteus osseus. 963.

— van Myxine glutinosa (Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van). 1200.

HERSENMASSA (De betrekking tusschen) en lichaamsgrootte bij de gewervelde dieren. 593.

HERSENONDERZOEK (Centraal Instituut voor). De Heer E. W. ROSENBERG neemt ontslag als lid der Commissie van Toezicht. 3.

— De Heer C. A. PEKELHARING wordt benoemd als lid van de Comm. van Toezicht. 157.

— De Heer J. D. VAN DER WAALS neemt ontslag als lid van de Commissie van Toezicht. 249.

— De Heer P. ZEEMAN wordt benoemd tot Voorzitter der Commissie van Toezicht. 522.

HEXAAN-water (Over het systeem). 427.

HEXATRIEËN (Over 1.3.5). 1044.

HOEK (P. P. C.). Bericht van overlijden. 844.

— In memoriam. 1224.

HOFF-fonds (VAN 'T). Mededeeling van de oprichting onder het beheer der Akademie van het (-). 156.

— Bericht van de Heeren A. SMITS en F. M. JAEGER, dat zij de benoeming tot lid van de Commissie voor het (—) aannemen. 1223.

HOLLEMAN (A. F.). De nitratie van toluol en zijne in de zijketens gechloreerde derivaten. 22. 183.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en H. VIXSEBOXSE: „Over het pseudostelsel Methylrhodanide-Methylmostaardolie". 46.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren J. BÖESEKEN en W. D. COHEN: „Over de reductie van aromatische ketonen". 52.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren J. BÖESEKEN en K. H. A. SILLEVIS: „Over de stabiliteit van ringvormige koolwaterstoffen in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan". 441.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en C. A. LOBRY DE BRUYN: „Het optreden van een bovenkritisch mengpunt bij de köexistentie van twee mengkristalphasen". 549.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren J. BÖESEKEN en W. D. COHEN: „Over de reductie van aromatische ketonen". II. 981.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren J. BÖESEKEN en J. F. CARRIÈRE: „Over het dichlooracetyleen". 1186.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen". II. 1323.

HOLZES (Mikrographie des) einiger technisch wichtigen Holzarten aus Surinam. 519. Verslag hierover. 524.

HONING (J. A.). Kruisingsproeven met Canna indica. 773.

HOOGENHUYZE (C. J. C. VAN) en J. NIEUWENHUYSE. De invloed van alkohol op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. 75.

HOOGEWERFF (S.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. J. VAN PESKI: „Over een nieuwe bereiding van carbonzuuranhydriden". 996.

HOORTOESTELLEN (Over de beoordeeling van) met behulp van de instelmethode. 273.

HOVY (A. J.). Over de verhouding tusschen witte en grijze stof in het centrale zenuwstelsel. 324.

HUBRECHT (A. A. W.). Verslag over de verhandeling van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN. 1043.

HUIDMONDJE (Een bijdrage tot de kennis van het antagonisme tusschen de sluitcellen van het) en de aangrenzende epidermiscellen. 821.

HUISDIEREN (De dorsale motorische vaguskern bij sommige) en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur. 308.

HULSHOF (H.). Over den thermodynamischen potentiaal als kritische grootheid. 1ste gedeelte. 1351.

IGAST in Lijfland (Over den pseudometeoriet van). 356.

INDISCHE ARCHIPEL (Wanneer is de) gescheiden van de Tethys. 732.

INSLUITSELS (Over homoeogene) van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten. 998.

INSTELMETHODE (Over de beoordeeling van hoortoestellen met behulp van de). 273.

INSTRUMENTARIUM ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm. 679. Verv. 808.

INTEGRAALVERGELIJKING (Toepassing van SONINE's uitbreiding van ABEL's). 265.

INVOLUTIE (Een kubische) van de tweede klasse. 1379.

INVOLUTIES (Kubische) in het vlak. 872.

IODIUM (Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het) en het Beryllium. 1188.

ISOMORFIE (Over de) van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het Beryllium. 1188.

ISOTHERMEN van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XV. De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot — 206° C. 510. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van vast argon tot — 205°. 1212.

— van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. Vloeistofdichtheden van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.

ISOTHERMMETINGEN van waterstof bij 20° C en 15°,5 C. 1366.

JAEGER (F. M.). Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen, en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het Beryllium. 1188.

— Bericht dat hij de benoeming tot lid van de Commissie voor het van 't Hoff-fonds aanvaardt. 1223.

JAEGER (F. M.) en H. HAGA. Over Röntgenogrammen van den Boraciet, verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur. 725.

JAEGER (F. M.) en H. S. VAN KLOOSTER. Studiën op het gebied der Silikaatchemie. I. Over de verbindingen van lithiumoxyde en kiezelzuur. 900.

JAEGER (F. M.) en ANT. SIMEK. Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers. 762.

JANSSONIUS (H. H.). Aanbieding eener verhandeling: „Mikrographie des Holzes einiger technisch wichtigen Holzarten aus Surinam". 519. Verslag hierover. 524.

JONKER (W. P. A.). Verband tusschen de adsorptie-isotherm en de wetten van PROUST en HENRY. 941.

JULIUS (W. H.). Over de uitlegging van fotosfeer-verschijnselen. 64.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. J. H. MOLL: „De bouw van een snellen spoelgalvanometer". 206.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. J. H. MOLL: „Een snelle thermozuil". 614.

— Toetsing van de dispersie-theorie der zonneverschijnselen aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN betreffende de verplaatsingen van de FRAUNHOFERsche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken". 1037. 1243.

KADMIUM (De allotropie van het). I. 420. II. 1294.

KAMERLING (Z.). De reguleering van de verdamping bij Viscum album en Rhipsalis Cassytha. Een bijdrage tot de kennis van het antagonisme tusschen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende epidermiscellen. 821.

KAMERLINGH ONNES (H.). Zie ONNES H. KAMERLINGH.

KAPPERS (C. U. ARIËNS) en P. RÖTHIG. Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van Myxine glutinosa. 1200.

KAPTEYN (J. C.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer M. J. VAN UVEN: „Over de theorie van BRAVAIS (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassing op de correlatie". 1075. 1265.

KAPTEYN (W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. G. RUTGERS: „Toepassing van SONINE's uitbreiding van ABEL's integraalvergelijking". 265.

— Over de functies van HERMITE. 1ste gedeelte. 1057. 2de gedeelte. 1285.

KAWAH IDJEN (Over homoeogene insluitsels van), Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten. 998.

KEESOM (W. H.). Over de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas volgens de theorie der quanta. 98.

— Over de theorie der vrije electronen in metalen. 108.

— De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt. 240. 389.

— Opmerking over diëlectrische constante in verband met de aanname eener nulpuntsenergie. 393.

— Over de magnetisatie van ferromagnetische lichamen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie. 393. 476. II. 490.

— Over de vraag of bij het absolute nulpunt de entropie bij menging verandert. 701.

— De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal eenatomig gas. 1215.

— Over de wijze waarop de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen van de dichtheid afhangt. 1401.

KEESOM (W. H.) en H. KAMERLINGH ONNES. De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt. 589.

KERNEN (De verschuiving der motorische) in de oblongata van Myxine Glutinosa en bij sommige amphibiën. 315.

KERR-EFFECT (Der magneto-optische) bei ferro-magnetischen Verbindungen. IV. 367

KETONEN (Over de reductie van aromatische). 52. II. 981.

KETTNER (A.), A. SMITS en A. L. W. DE GEE. Over het pyrophorisch verschijnsel bij metalen. 990.

KIEMING van tarwekorrels (Energieomzettingen tijdens de). 1358.

KIEMPLANTJES (Positieve en negatieve phototropie van top en basis bij) van de haver (Avena sativa). 361.

KIEZELZUUR (Over de verbindingen van lithiumoxyde en). 900.

KIEZEN (Tot welke gebitreeks behooren de). 621.

KININE (Over het voorkomen van) in het zaad van Cinchona Ledgeriana Moens. 211.

KLOEDENELLA ULRICH en BASSLER (Bijdrage tot de kennis van het geslacht). 1087.

KLOOSTER (H. S. VAN) en F. M. JAEGER. Studiën op het gebied der Silikaatchemie. I. Over de verbindingen van lithiumoxyde en kiezelzuur. 900.

KOËXISTENTIE (Het optreden van een bovenkritisch mengpunt bij de) van twee mengkristalphasen. 549.

KOHNSTAMM (PH.) en K. W. WALSTRA. Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm. 679. Vervolg. 808.

— Isothermmetingen van waterstof bij 20° C. en 15°.5 C. 1366.

KOOLWATERSTOF (Over een nieuwe) uit het pinakon van methylaethylketon. 1198.

KOOLWATERSTOFFEN (De stabiliteit van ringvormige) in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan. 441.

KOOLZUUR (De dampdruk van) in het temperatuurgebied van —140° C. tot ongeveer —160° C. 380.

— (Dampspanningen van) in het gebied van ongeveer —160° C. tot —183° C. 226.

— (De dampdruk van) in het temperatuurgebied van —140° C. tot ongeveer 160° C. 239.

KOORDERS (S. H.). Verzoek om adhaesie met het streven der Ned.-Indische Vereeniging tot Natuurbescherming. 2.

KOPER (De allotropie van). I. 627. II. 1299.

KORTEWEG (D. J.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. E. BETH: „De omhullende der osculeerende ellipsen, beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn". 838. 857.

— Bekrachtiging zijner benoeming tot Onder-Voorzitter. 1222.

KRAKATAU (Over de homoeogene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en) en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten. 998.

KRITISCHE DICHTHEID (De) bij associeerende stoffen. 1125.

KRITISCHE GROOTHEDEN (Een nieuwe betrekking tusschen) en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag. 793. Vervolg. 885. 1093. 1303.

KROMMEN (Over een stelsel) dat in EINSTEIN's gravitatietheorie optreedt. 61.

— (Bilineaire congruenties en complexen van vlakke algebraische). 748.

KROMMINGEN (De primaire photogroeireactie en de oorzaak der positieve) van Phycomyces nitens. 706.

KRUISINGSPROEVEN met Canna indica 773.

KRUYT (H. R.). Pseudoternaire stelsels van zuuranhydriden en water. I. Phtaalzuuranhydride. 695.

KUENEN (J. P.) en S. W. VISSER. Een viscosimeter voor vluchtige vloeistoffen. 22.

— De viriaalcoëfficiënt *B* voor normaal butaan. 330.

— De viscositeit van den damp van normaal butaan. 336.

— De diffusie-coëfficient van gassen en de wrijvingscoëfficient van gasmengsels. 1158.

LAAR (J. J. VAN). Een nieuwe betrekking tusschen kritische grootheden en de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag. 793. Vervolg. 885. 1093. 1303.

LANGELAAN (J. W.) Onderzoekingen over de atonische spier. 300. II. 574.

LAQUEUR (E.). Snelheid der darmbewegingen bij verschillende zoogdieren. 32.

— Over den levensduur van geïsoleerde zoogdier-organen met automatische funktie. 1318.

LEERSUM (P. VAN). Over het voorkomen van kinine in het zaad van Cinchona Ledgeriana Moens. 211.

LEPIDOSTEUS OSSEUS (Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van Acipenser ruthenus en). 963.

LEVENSDUUR (Over den) van geïsoleerde zoogdierorganen met automatische funktie. 1318.

LICHAAMSGROOTTE (De betrekking tusschen hersenmassa en) bij de gewervelde dieren. 593.

LICHT (Over de onveranderlijkheid van de snelheid van het). 425.

LICHTSTEMMING bij de haver. 536.

LITHIUMLIJN (De roode) en de spektroskopische bepaling van atoomgewichten. 162.

LITHIUMOXIDE en kiezelzuur (Over de verbindingen van). 900.

LOBRY DE BRUYN (C. A.). Zie BRUYN (C. A. LOBRY DE).

LOODAKKUMULATOR (De invloed van den druk op de elektromotorische kracht van den). 159.

LORENTZ (H. A.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer CH. H. VAN OS: „Over een stelsel krommen dat in EINSTEIN's gravitatietheorie optreedt". 61.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. EHRENFEST: „Een mechanisch theorema van BOLTZMANN en zijn betrekking tot de quantentheorie". 586.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Een nieuwe betrekking tusschen kritische grootheden en de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag". 793. Vervolg. 885. 1093, 1303.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. J. ELIAS: „Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2". 1037. 1388.

— Bekrachtiging zijner benoeming tot Voorzitter. 1222.

LIJKVERSTIJVING (Over den reflectorischen invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel op de) bij koudbloedige dieren. 971.

MAAGMUSCULATUUR (De dorsale motorische vaguskern bij sommige huisdieren en hare verhouding tot de ontwikkeling der). 308.

MAAN's rechteklimming (Over de beteekenis van een door J. E. DE VOS VAN STEENWIJK gevonden term in de). 90.

MAANSLENGTE (Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de, volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich. 2e gedeelte. 95. Naschrift. 988.

MAC DONALD (ARTHUR). Toezending eener brochure: „Study of man in connection with establishing laboratories to investigate criminal, pauper and defective classes". 843.

MAGNETISATIE (Over de) van ferromagnetische lichamen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie. 393. 476. II. 490.

MAGNETISCHE ONDERZOEKINGEN. IX. De afwijkingen in de wet van CURIE in verband met de nulpuntsenergie. 217. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit. 499. Vervolg. 835. XI. Wijziging van den cryomagnetischen toestel van KAMERLINGH ONNES en PERRIER. 838. 1002. XII. De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee verschillende toestanden. 838. 1012. XIII. De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme. 839. 1012. XIV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 1033.

MAGNETISCHE SPLITSING en temperatuur. 164.

MANGAANCARBONAAT (Oxydatie van) door mikroben. 415.

MARTIN (K.). Wanneer is de Indische Archipel gescheiden van de Tethys. 732.

MARTIN (PIERRE). Der magneto-optische KERR-Effekt bei ferro-magnetischen Verbindungen". IV. 367.

MECHANISME (Het) der zuurvorming van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water. 634.

— met twee vrijheidsgraden (De omhullende der osculeerende ellipsen beschreven door het beeldpunt van een), welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn. 838, 857.

MENDEL (De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van). 724. 846.

MENGKRISTALPHASEN (Het optreden van een bovenkritisch mengpunt bij de koëxistentie van twee). 549.

MENGKRISTALREEKS (De metastabiele voortzetting der) van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel allotropie. 1138.

MENGPUNT (Het optreden van een bovenkritisch) bij de koëxistentie van twee mengkristalphasen. 549.

MENGSELS (Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire). XIII. Vloeistofdichtheden van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.

— (Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire). XV. De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot —206° C. 510. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van het vaste argon tot —205°. 1212.

MERIDIAANWAARNEMINGEN te Greenwich (Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de). 2e gedeelte. 95. Naschrift. 988.

MESTROM (H. J.) en C. T. VAN VALKENBURG. De optische centra van een anophtalmos. 35.

METAALWERELD (De metastabiliteit onzer) als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek. 631.

METALEN (Over de theorie der vrije electronen in). 108.

— (Over het pyrophorisch verschijnsel bij). 990.

METASTABILITEIT (De) onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek. 631.

Meteorologie. J. P. VAN DER STOK: „Over het verband tusschen bewolking en duur van zonneschijn". 250.

METHYLAETHYLKETON (Over een nieuwe koolwaterstof uit het pinakon van). 1198.

METHYLRHODANIDE-Methylmostaardolie (Het Pseudostelsel). 46.

METHYLUREUM (Over de nitratie van). 770.

METING van den osmotischen druk (Een nieuw beginsel tot directe). 157.

METINGEN van ADAMS and St. JOHN (Toetsing van de dispersiethcorie der zonneverschijnselen aan de) betreffende de verplaatsingen van de FRAUNHOFERsche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken. 1037. 1243.

MICRO-TELEFOON-toestellen (Geluidsversterking en geluidselectie door). 3.

MICROBEN (Oxydatie van mangaancarbonaat door). 415.

Mikrobiologie. M. W. BEYERINCK: „Oxydatie van mangaancarbonaat door mikroben". 415.

— M.W.BEYERINCK: „Over het nitraatferment en over physiologische soortvorming". 1163.

MIKROGRAPHIE des Holzes einiger technisch wichtigen Holzarten aus Surinam. 519. Verslag hierover. 524.

Mineralogie. A. WICHMANN: „Over den pseudometeoriet van Igast in Lijfland". 356.

MINISTER van Binnenlandsche Zaken. Bericht dat Prof. G. A. F. MOLENGRAAFF verhinderd was de Regeering te vertegenwoordigen op het 12e internationaal Geologen Congres. 2. Bekrachtiging van de benoeming van nieuwe leden. 2.

— (Verzoek om advies omtrent de conventie met reglement voor de 2e internationale conferentie voor radiotelegrafische tijdsignalen). 248.

— Verzoek om advies of er Nederlandsche geleerden zijn, bereid de Regeering te vertegenwoordigen op de te Parijs te houden internationale conferentie voor het samenstellen van een wereldkaart. 522.

— Verzoek om advies omtrent een schrijven van de Allgemeine Radium-Aktien Gesellschaft. 620. Verslag hierover. 722. Nader schrijven. 842.

— Verzoek om advies over deelneming van Nederland aan diepzeeonderzoekingen in den Atlantischen Oceaan bij de opening van het Panamakanaal. 1040. Verslag hierover. 1041.

— Toezending van eenige circulaires betreffende Napier's tercentenary celebration. 1222.

— Bericht van verhooging van het jaarlijksch subsidie. 1222.

— (Bericht van de bekrachtiging van de benoeming van den Heer H. A. LORENTZ tot Voorzitter en van den Heer D. J. KORTEWEG tot Onder-Voorzitter. 1222.

MOESVELD (A. L. TH.) en ERNST COHEN. De allotropie van bismuth als verklaring van zijn physico-chemisch gedrag. 249.

MOLEKULEN (Het volume der) en het volume der samenstellende atomen. 782.

MOLENGRAAFF (G. A. F.). Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat de Heer (—) verhinderd is de Regeering te vertegenwoordigen op het 12de internationaal geologen Congres. 2.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. A. BROUWER: „Over homoeo-

gene insluitsels van Kawah Idjen, Goentoer en Krakatau en hun verband met de omsluitende effusiefgesteenten". 998.

MOLL (J. W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. H. BONNEMA: „De stand der schalen van Beyrichia tuberculata Klöden sp." 117.

— Verslag over eene verhandeling van den Heer H. H. JANSSONIUS. 524.

— Aanbieding eener mededeeling van Mej. TINE TAMMES: „De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL". 846.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. H. BONNEMA: „Bijdrage tot de kennis van het geslacht Kloedenella ULRICH en BASLER". 1087.

MOLL (W. J. H.). De bouw van een snellen spoelgalvanometer. 206.

— Een snelle thermozuil. 614.

— Aanbieding eener mededeeling van Mej. TINE TAMMES: „De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL". 724.

MONODON (Contributions to the Anatomy of). 1037. Verslag hierover. 1043.

MOSCOU (Société impériale des amis d'histoire naturelle, d'anthropologie et d'ethnographie te). Bericht van het 50-jarig bestaan. 249.

MULLER (J. J. A.). Aanbevolen als afgevaardigde der Nederlandsche regeering bij de te Parijs te houden internationale Conferentie voor het samenstellen van een wereldkaart. 522.

MULLER (P.). Over de vorming van een aldehyde uit divinylglycol. 289.

— en P. VAN ROMBURGH. Over 1.3.5 hexatrieën. 1044.

MYXINE GLUTINOSA (De verschuiving der motorische kernen in de oblongata van) en bij sommige amphibien. 315.

— (Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van). 1200.

NAPIER's tercentenary commemoration (Uitnoodiging tot bijwoning van John). 843. 1222.

Natuurkunde. J. P. KUENEN en S. W. VISSER: „Een Viscosimeter voor vluchtige vloeistoffen". 22.

— CH. H. VAN OS: „Over een stelsel krommen dat in EINSTEIN's gravitatietheorie optreedt". 61.

— J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over de verdeelingswet der energie". III. 84. IV. 473. V. 1131.

— W. H. KEESOM: „Over de theorie der vrije electronen in metalen". 108.

— H. KAMERLINGH ONNES: „Verdere proeven met vloeibaar helium". II. VII. 125. VIII. 137. I. IX. 1027. J. 1413.

— P. ZEEMAN: „De roode lithiumlijn en de spektroskopische bepaling van atoomgewichten". 162.

— P. ZEEMAN en H. R. WOLTJER: „Magnetische splitsing en temperatuur". 164.

— W. J. H. MOLL: „De bouw van een snellen spoelgalvanometer". 206.

— H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. Vloeistofdichtheden van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen". 214.

— E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. IX. De afwijkingen van de wet van CURIE in verband met de nulpuntsenergie". 217.

Natuurkunde. H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER: „Dampspanningen van stoffen met lage kritische temperatuur bij lage gereduceerde temperaturen. I. Dampspanningen van koolzuur in het gebied van ongeveer —160° C. tot —183° C." 226.
— S. WEBER: „Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen. II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van —140° tot ongeveer 160° C." 239.
— W. H. KEESOM: „De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt". 240.
— J. P. KUENEN en S. W. VISSER: „De viriaalcoëfficiënt *B* voor normaal butaan". 330.
— J. P. KUENEN en S. W. VISSER: „De viscositeit van den damp van normaal butaan". 336.
— PIERRE MARTIN: „Der magneto-optische KERR-Effekt bei ferro-magnetischen Verbindungen". IV. 367.
— S. WEBER: „Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen. II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van —140° C. tot ongeveer —160° C." 380.
— H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM: „De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt". 389.
— W. H. KEESOM: „Opmerking over diëlectrische constante in verband met de aanname eener nulpuntsenergie". 393.
— W. H. KEESOM: „Over de magnetisatie van ferromagnetische lichamen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie". 393. 476. II. 490.
— I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Bijdrage tot de kennis van den snaargalvanometer". 396.
— H. KAMERLINGH ONNES en ALB. PERRIER: „Magnetische onderzoekingen. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit". 499. Vervolg. 835.
— C. A. CROMMELIN: „Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XV. De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot —206° C.". 510.
— P. EHRENFEST: „Een mechanisch theorema van BOLTZMANN en zijne betrekking tot de quantentheorie". 586.
— W. J. H. MOLL: „Een snelle thermozuil". 614.
— PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA: „Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm.". 679. Vervolg. 808.
— W. H. KEESOM: „Over de vraag of bij het absolute nulpunt de entropie bij menging verandert". 701.
— Verslag van de Heeren C. A. PEKELHARING, W. EINTHOVEN en P. ZEEMAN over een verzoek om advies van den Minister van Binnenl. Zaken betreffende een schrijven van de Allgemeine Radium Aktien-Gesellschaft. 722.
— H. HAGA en F. M. JAEGER: „Over Röntgenogrammen van den Boraciet, verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur". 725.
— J. D. VAN DER WAALS: „Het volume der molekulen en het volume der samenstellende atomen". 782.

Natuurkunde. J. J. VAN LAAR: „Een nieuwe betrekking tusschen kritische grootheden en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag". 793. Vervolg. 885. 1093. 1303.

— E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. XI. Wijziging in den cryomagnetischen toestel van KAMERLINGH ONNES en PERRIER." 838. 1002.

— ALBERT PERRIER en H. KAMERLINGH ONNES. „Magnetische onderzoekingen. XII. De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee verschillende toestanden." 838. 1004. XIII. „De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme". 839. 1012. XIV. „Over paramagnetisme bij lage temperaturen." 1033.

— G. J. ELIAS: „Over de structuur van de absorptielijnen D_1 en D_2." 1037. 1388.

— W. H. JULIUS: „Toetsing van de dispersietheorie der zonneverschijnselen aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN, betreffende verplaatsingen van FRAUNHOFERsche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken". 1037. 1243.

— W. J. DE HAAS: „De invloed van temperatuur en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon". 1110.

— J. D. VAN DER WAALS: „Over de kritische dichtheid bij associeerende stoffen". 1125.

— J. P. KUENEN: „De diffusiecoëfficient van gassen en de wrijvingscoëfficient van gasmengsels". 1158.

— C. A. CROMMELIN: „Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van argon tot —205°". 1212.

— W. H. KEESOM: „De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas". 1215.

— H. HULSHOF: „Over den thermodynamischen potentiaal als kritische grootheid" 1ste gedeelte. 1351.

— PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA: „Isothermmetingen van waterstof bij 20° C. en 15°,5 C." 1366.

— W. H. KEESOM: „Over de wijze waarop de susceptibiliteit van paramagnetische stoffen van de dichtheid afhangt". 1401.

Neurobiologie (Bijdragen tot de leer der). De verschuiving der motorische kernen in de oblongata van Myxine glutinosa en bij sommige amphibiën (Necturus mac., Cryptobranchus japonicus, Bufo en Rana). 315.

NIEUWENHUYSE (J.) en C. J. C. VAN HOOGENHUYZE. De invloed van alkohol op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. 75.

NITRAATFERMENT (Over het) en over physiologische soortvorming. 1163.

NITRATIE (De) van toluol en zijne in de zijketens gechloreerde derivaten. 22. 183.

— (Over de) van methylureum. 770.

NULPUNT (Over de vraag of bij het absolute) de entropie bij menging verandert. 701.

NULPUNTSENERGIE (De afwijkingen in de wet van CURIE in verband met de). 217.

— (Opmerking over diëlektrische constante in verband met de aanname eener). 393.

— (Over de magnetisatie van ferromagnetische lichamen in verband met de aanname eener). 393. 476. II. 490.

OBLONGATA (De versehuiving der motorisehe kernen in de) van Myxine glutinosa en bij sommige amphibiën. 315.

ONNES (H. KAMERLINGH). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas volgens de theorie der quanta". 98.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over de theorie der vrije eleetronen in metalen". 108.

— Verdere proeven met vloeibaar helium. H. VII. 125. VIII. 137. I. IX. 1027. J. 1413.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. OOSTERHUIS: „Magnetisehe onderzoekingen IX. De afwijkingen van de wet van CURIE in verband met de nulpuntsenergie". 217.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt". 240.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer S. WEBER: „Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen. II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van — 140° C. tot ongeveer — 160° C.". 380.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Opmerking over diëleetrisehe eonstante in verband met de aanname eener nulpuntsenergie". 393.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over de magnetisatie van ferromagnetisehe liehamen in verband met de aanname eener nulpuntsenergie". 393. 476. II. 490.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. A. CROMMELIN: „Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XV. De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritiseh punt tot — 206° C." 510.

— Gelukwensch van den Voorzitter bij de toekenning van de Nobelprijs. 522.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over de vraag of bij het absolute nulpunt de entropie bij menging verandert". 701.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. XI. Wijziging van den eryomagnetisehen toestel van KAMERLINGH ONNES en PERRIER". 838. 1002.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. A. CROMMELIN: „Isothermen van éénatomige stoffen en hun binaire mengsels. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanning van argon tot — 205°". 1212.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „De ehemisehe constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas". 1215.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over de wijze waarop de suseeptibiliteit van paramagnetische stoffen van de dichtheid afhangt". 1401.

ONNES (H. KAMERLINGH) en C. A. CROMMELIN. Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengels. XIII. Vloeistofdiehtheden van waterstof tussehen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.

ONNES (H. KAMERLINGH) en W. H. KEESOM. De dampspanning van waterstof van het kookpunt af tot bij het tripelpunt. 389.

— en E. OOSTERHUIS. Magnetische onderzoekingen XIV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 1033.

— en ALB. PERRIER. Magnetische onderzoekingen. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit. 499. Vervolg. 835. XII. De susceptibiliteit van vaste zuurstof in twee verschillende toestanden. 838. 1004. XIII. De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme. 839. 1012. XIV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 1033.

— en S. WEBER. Dampspanningen van stoffen met lage kritische temperatuur bij lage gereduceerde temperaturen. I. Dampspanning van koolzuur in het gebied van ongeveer —160° C. tot —183° C. 226.

OOSTERHUIS (E.). Magnetische onderzoekingen. IX. De afwijkingen in de wet van CURIE in verband met de nulpuntsenergie. 217. XI. Wijziging van den cryomagnetischen toestel van KAMERLINGH ONNES en PERRIER. 838. 1002.

— Magnetische onderzoekingen. XIV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 1033.

OS (CH. H. VAN). Over een stelsel krommen dat in EINSTEIN's gravitatietheorie optreedt. 61.

OSMOTISCHEN DRUK (Een nieuw beginsel tot direkte meting van den). 157.

OSS (S. L. VAN). Aanbieding eener verhandeling, getiteld: „Stervormige regelmatige polytopen R_4". 396. Verslag hierover. 522.

OXYDATIE van mangaancarbonaat door mikroben. 415.

Palaeontologie. J. H. BONNEMA: „De stand der schalen van Beyrichia tuberculata Klöden sp." 117.

— J. H. BONNEMA: „Bijdrage tot de kennis van het geslacht Kloedenella ULRICH en BASSLER". 1087.

PALERMO (Circolo matematico di). Uitnoodiging tot bijwoning der herdenking van het 30-jarig bestaan. 842.

PANAMAKANAAL (Verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken over de deelneming van Nederland aan diepzeeonderzoekingen bij de opening van het). 1040. Verslag hierover. 1041.

PANKREAS (Verdere onderzoekingen omtrent de inwendige secretie van het). 153. 166.

PARAMAGNETISME (De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het). 839. 1012.

— (Over) bij lage temperaturen. 1033.

PEKELHARING (C. A.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer N. WATERMAN: „Verdere onderzoekingen omtrent de inwendige secretie van het pankreas". 153. 166.

— Benoemd tot lid der Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek. 157.

— Verslag over een verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende een schrijven van de Allgemeine Radium Aktien-Gesellschaft. 722.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer S. DE BOER: „Over den reflec-

torischen invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel op de lijkverstijving bij koudbloedige dieren". 971.

PERRIER (ALB.) en H. KAMERLINGH ONNES. Magnetische onderzoekingen. X. Toestel voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit. 499. Vervolg. 835. XII. De susceptibiliteit van de zuurstof in twee verschillende toestanden. 838. 1004. XIII. De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme. 839. 1012. XIV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 1033.

PESKI (A. J. VAN). Over een nieuwe bereiding van carbonzuuranhydriden. 996.

PETERSBURG (Uitnoodiging tot bijwoning van de herdenking van het 200-jarig bestaan van den keiz. botanischen tuin te St.). 153.

PHOTOGROEIREACTIE (De primaire) en de oorzaak der positieve krommingen van Phycomyces nitens. 706.

PHOTOTROPIE (Positieve en negatieve) van top en basis bij kiemplantjes van de haver (Avena sativa). 361.

PHYCOMYCES NITENS (De primaire photogroeireactie en de oorzaak der positieve krommingen van). 706.

Physiologie. H. ZWAARDEMAKER: „Geluidsversterking en geluidselectie door microtelefoon-toestellen". 3.

— E. LAQUEUR: „Snelheid der darmbewegingen bij verschillende zoogdieren". 32.

— C. J. C. VAN HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYSE: „De invloed van alcohol op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid". 75.

— N. WATERMAN: „De verdere onderzoekingen omtrent de inwendige secretie van het pankreas". 153. 166.

— L. ARISZ: „Over het TYNDALL-verschijnsel in gelatine-oplossingen". 240.

— H. ZWAARDEMAKER: „Over de beoordeeling van hoortoestellen met behulp van de instelmethode". 273.

— J. W. LANGELAAN: „Onderzoekingen over de atonische spier". 300. II. 574.

— L. ARISZ: „Toestandsveranderingen in gelatineoplossingen". 450.

— H. J. HAMBURGER: „Over den invloed van onderhuidsche terpentijninjecties op de chemotaxis op ver verwijderde plaatsen". 580.

— EUG. DUBOIS: „De betrekking tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte bij de gewervelde dieren". 593.

— L. K. WOLFF: „Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen". 1ste mededeeling. 654.

— I. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Electrocardiogrammen van overlevende menschelijke embryonen". 923.

— C. E. BENJAMINS: „De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale harttonen". 956.

— S. DE BOER: „Over den reflectorischen invloed van het thorakale autonome zenuwstelsel op de lijkverstijving bij koudbloedige dieren". 971.

— E. LAQUEUR: „Over den levensduur van geïsoleerde zoogdierorganen met automatische functie". 1318.

Plantkunde. J. C. SCHOUTE: „De leer der bladstanden". 249.

— W. H. ARISZ: „Positieve en negatieve phototropie van top en basis van kiemplantjes van de haver (Avena sativa)." 361.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer H. H. JANSSONIUS: „Mikrographie des Holzes einiger teehnisch wiehtigen Holzarten aus Surinam". 519. Verslag hierover. 524.

— W. H. ARISZ: „Liehtstemming bij de haver". 536.

— A. H. BLAAUW: „De primaire photogroeireaetie en de oorzaak der positieve krommingen van Phyeomyees nitens". 706.

— Mej. TINE TAMMES: „De verklaring eener sehijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL". 724.

— J. A. HONING: „Kruisingsproeven met Canna indiea". 773.

— Z. KAMERLING: „De reguleering van de verdamping bij Viseum album en bij Rhipsalis Cassytha. Een bijdrage tot de kennis van het antagonisme tussehen de sluitcellen van het huidmondje en de aangrenzende epidermiseellen". 821.

— Mej. TINE TAMMES: „De verklaring eener sehijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL". 846.

— Mej. L. C. DOYER: „Energie-omzettingen tijdens de kieming van tarwekorrels". 1358.

POLYTOPEN R_4 (Stervormige regelmatige). 396. Verslag hierover. 522.

POTENTIAAL (Over den thermodynamisehen) als kritische grootheid. 1ste gedeelte. 1351.

PSEUDO-CONCHOÏDEN (Over). 249.

PSEUDOKOMPONENTEN (De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van) in verband met het verschijnsel allotropie. 1138.

PSEUDOMETEORIET (Over den) van Igast in Lijfland. 356.

PSEUDOSTELSEL (Het) Methylrhodanidè-methylmostaardolie. 46.

PTERIONNADEN (Over) en pterionbeenderen. 662.

PUNTEN (De quadrupelinvolutie der eotangentiale) van een kubisehen bundel. 1385.

PYROPHORISCH VERSCHIJNSEL (Over het) bij metalen. 990.

QUADRUPELINVOLUTIE (De) der eotangentiale punten van een kubisehen bundel. 1385.

QUANTA (De chemisehe constante en de toepassing van de theorie der) volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas. 1215.

QUANTENTHEORIE (Een mechaniseh theorema van BOLTZMANN en zijne betrekking tot de). 586.

RADIOTELEGRAFISCHE TIJDSIGNALEN (Schrijven aan Z.Exe. den Minister van Binnenl. Zaken over de opriehting van eene eommissie voor). 156.

— (Verzoek om advies van den Minister van Binnenl. Zaken omtrent de eonventie en het reglement van de 2de internationale eonferentie voor). 248. Verslag omtrent het verhandelde op deze bijeenkomst. 522.

RADIUM Aktien Gesellschaft (Verzoek om advies van Z.Exe. den Minister van Binnenl. Zaken omtrent een sehrijven van de Allgemeine). 620. Verslag hierover. 722. Nader schrijven van den Minister. 842.

RECHTEKLIMMING (Over de beteekenis van een door J. E. DE VOS VAN STEENWIJK gevonden term in de maan's). 90.

REDUCTIE (Over de) van aromatisehe ketonen. 52. II. 981.

REINDERS (W.). De verdeeling van een kolloidaal opgeloste stof over twee vloeistoffen. 280.

— De reciproke zoutparen $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3$ en de bereiding van conversiesalpeter. 945.

RHIPSALIS CASSYTHA (De reguleering van de verdamping bij Viscum album en). 821.

ROMBURGH (P. VAN). Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. MULLER: „Over de vorming van een aldehyde uit divinylglycol". 289.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren F. M. JAEGER en H. S. VAN KLOOSTER: „Studiën op het gebied der silikaatchemie. I. Over de verbindingen van lithiumoxyde en kiezelzuur". 900.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. M. JAEGER: „Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het Beryllium". 1188.

— en P. MULLER. Over 1.3.5 hexatriecn. 1044.

— en J. H. SCHEPERS. Over 2 3.4.6 Tetra-nitrophenylmethyl- en aethylnitramine. 293.

— en Mej. D. W. WENSINK. Over eene nieuwe koolwaterstof uit het pinakon van methylaethylketon. 1198.

RÖNTGENOGRAMMEN (Over) van den Boraciet, verkregen boven en beneden zijne omzettingstemperatuur. 725.

ROSENBERG (E. W.). Neemt ontslag als lid van de Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek. 3.

RÖTHIG (P.). Bijdragen tot de leer der Neurobiologie. De verschuiving der motorische kernen in de oblongata van Myxine glutinosa en bij sommige Amphibiën (Necturus mac., Cryptobranchus japonicus, Bufo en Rana). 315.

— en C. U. ARIËNS KAPPERS. Verdere bijdrage tot de studie van de hersenen van Myxine glutinosa. 1200.

ROTTERDAM (Uitnoodiging tot bijwoning van de opening der Nederlandsche Handelshoogeschool te). 396.

RUIMTE (De theorie van BRAVAIS (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale) met toepassingen op de correlatie. 1075. 1265.

RUIMTEKROMMEN (Een bilineaire congruentie van biquadratische) der eerste soort. 756.

— (Een bilineaire congruentie van rationale biquadratische). 1069.

RUTGERS (J. G.). Toepassingen van SONINE's uitbreiding van ABEL's integraalvergelijking. 265.

RUTTEN (L.). Elephas Antiquus Falc uit de Waal bij Nijmegen. 781.

SALOMONSON (I. K. A.) WERTHEIM). Bijdrage tot de kennis van den snaargalvanometer. 396.

— Electrocardiogrammen van overlevende menschelijke embryonen. 923.

SAMENGROEIING (Over) van gevoels- en bewegingszenuwen. 2de mededeeling. 525.

SAN FRANCISCO (Uitnoodiging van de Panama Pacific international Exposition te). 620.

SANDE BAKHUYZEN (E. F. VAN DE). v. BAKHUYZEN (E. F. VAN DE SANDE).

SCANDIUM (Over de isomorfie van de aethylsulfaten der zeldzame aardmetalen en over

de vraag naar een morphotropisch verband met analoge zouten van het), het Iodium en het Beryllium. 1188.

SCHAAKE (G.) en HK. DE VRIES. Over de singuliere oplossingen van gewone en partieele differentiaalvergelijkingen van de eerste orde. 1047.

SCHALEN (De stand der) van Beyrichia tuberculata Klöden sp. 117.

SCHEFFER (F. E. C.). Over het systeem hexaan-water. 427.

Scheikunde. F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels". VIII. 8. IX. 463. X. 558. XI. 667. XII. 734. XIII. 926. XIV. 1170. XV. 1271.

— A. F. HOLLEMAN: „De nitratie van toluol en zijne in de zijketens gechloreerde derivaten". 22. 183.

— A. SMITS: „De stelsels fosfor en cyaan". 40.

— A. SMITS en H. VIXSEBOXSE: „Over het pseudostelsel methylrhodanide-methylmostaardolie". 46.

— J. BÖESEKEN en W. D. COHEN: „Over de reductie van aromatische ketonen". 52.

— ERNST COHEN en G. DE BRUIN: „Een nieuw beginsel tot direkte meting van den osmotischen druk". 157.

— ERNST COHEN en G. DE BRUIN: „De invloed van den druk op de elektromotorische kracht van den loodakkumulator". 159.

— J. TH. BORNWATER: „Over de synthese van amido-oxalylbiureet

$$\begin{array}{l} CO\,NH_2 \\ | \\ CO\,NH\,CO\,NH\,CO\,NH_2 \end{array}$$

". 190.

— P. J. H. VAN GINNEKEN: „Economische uitlooging". 192.

— P. VAN LEERSUM: „Over het voorkomen van kinine in het zaad van Chinchona Ledgeriana Moens". 211.

— Verzoek om ondersteuning van de Heeren W. en D. ASCH te Berlijn voor hunne chemische onderzoekingen op grond van eene nieuwe door hen gestelde theorie. 248. Verslag hierover. 396.

— E. COHEN en A. L. TH. MOESVELD: „De allotropie van bismuth als verklaring van zijn physico-chemisch gedrag". 249.

— W. REINDERS: „De verdeeling van een kolloidaal opgeloste stof over twee vloeistoffen". 280.

— A. P. N. FRANCHIMONT: „Bijdrage tot de kennis der amiden". 285.

— P. MULLER: „Over de vorming van een aldehyde uit divinylglycol". 289.

— P. VAN ROMBURGH en J. H. SCHEPERS: „Over 2.3.4.6 Tetranitrophenylmethylen aethylnitramine". 293.

— ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van het kadmium". I. 420. II. 1294.

— F. E. C. SCHEFFER: „Over het systeem hexaan-water". 427.

— J. BÖESEKEN en K. H. A. SILLEVIS: „Over de stabiliteit van ringvormige koolwaterstoffen in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan". 441.

— ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van zink". I. 532. II. 1301.

— A. SMITS en C. A. LOBRY DE BRUYN: „Het optreden van een bovenkritisch mengpunt bij de koëxistentie van twee mengkristalphasen". 549.

Scheikunde. J. C. THONUS: „Over verbindingen van aniline met zoutzuur". 570.
— D. F. DU TOIT: „Over verbindingen van ureum met zuren". 573.
— ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN: „De allotropie van koper". I. 627. II. 1299.
— ERNST COHEN: „De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physica en Techniek". 631.
— J. BÖESEKEN en P. E. VERKADE: „Het mechanisme der zuurvorming van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water". 634.
— A. SMITS: „De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische evenwichten". 642.
— H. R. KRUYT: „Pseudoternaire stelsels van zuuranhydriden en water. I. Phtaalzuuranhydride". 695.
— ERNST COHEN en J. C. VAN DEN BOSCH: „De allotropie van antimoon" I. 732.
— F. M. JAEGER en ANT. SIMEK: „Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers". 762.
— H. J. BACKER: „Over de nitratie van methylureum". 770.
— ERNST COHEN: „Allotropie en electromotorisch evenwicht". 779.
— F. M. JAEGER en H. S. van KLOOSTER: „Studiën op het gebied der silikaatchemie. I. Over de verbindingen van lithiumoxyde en kiezelzuur." 900.
— W. P. A. JONKER: „Verband tusschen de adsorptie-isotherm en de wetten van PROUST en HENRY". 941.
— W. REINDERS: „De reciproke zoutparen $KCl + NaNO_3 \leftrightarrows NaCl + KNO_3$ en de bereiding van conversiesalpeter". 945.
— J. BÖESEKEN en W. D. COHEN: „Over de reductie van aromatische ketonen" II. 981.
— A. SMITS, A. KETTNER en A. L. W. DE GEE: „Over het pyrophorisch verschijnsel bij metalen". 990.
— A. SMITS: „Antwoord aan den Heer E. COHEN op zijne opmerkingen in allotropie en electromotorisch evenwicht". 993.
— A. J. P. VAN PESKI: „Over een nieuwe bereiding van carbonzuuranhydriden". 996.
— P. VAN ROMBURGH en P. MULLER: „Over 1.3.5 hexatriëen". 1044.
— A. SMITS: „De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel allotropie". 1138.
— A. SMITS, S. C. BOKHORST en J. W. TERWEN: „Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor" I. 1145.
— J. BÖESEKEN en J. F. CARRIÈRE: „Over het dichlooracetyleen". 1186.
— F. M. JAEGER: „Over de isomorfie van de aethylsulfaten van de zeldzame aardmetalen en over de vraag naar een eventueel morphotropisch verband met analoge zouten van het Scandium, het Iodium en het Beryllium". 1188.
— P. VAN ROMBURGH en Mej. D. W. WENSINK: „Over eene nieuwe koolwaterstof uit het pinakon van methylaethylketon". 1198.
— L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen". II. 1323.
— A. SMITS en A. H. W. ATEN: „De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten". II. 1333.

SCHEPERS (J. H.) en P. VAN ROMBURGH. Over 2.3.4.6 Tetranitrophenylmethyl- en aethylnitramine. 293.

SCHOUTE (J. C.). De leer der bladstanden. 249.

— Over pseudo-conchoïden. 249.

SCHOUTE (P. H.). Over pseudo-conchoïden. 249.

SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Evenwichten in ternaire stelsels. VIII. 8. IX. 463. X. 558. XI. 667. XII. 734. XIII. 926. XIV. 1170. XV. 1271.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. REINDERS: „De verdeeling van een kolloidaal opgeloste stof over twee vloeistoffen". 280.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. C. THONUS: „Over verbindingen van aniline met zoutzuur". 570.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer D. F. DU TOIT: „Over verbindingen van ureum met zuren". 573.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. P. A. JONKER: „Verband tusschen de adsorptie-isotherm en de wetten van PROUST en HENRY". 941.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. REINDERS: „De reciproke zoutparen $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3$ en de bereiding van conversiesalpeter". 945.

SCLATER (PH. L.). Bericht van overlijden. 249.

SECRETIE (Verdere onderzoekingen omtrent de inwendige) van het pankreas. 153. 166.

SEELIGER (Over de hypothese van) omtrent de afwijkingen in de beweging van de binnenplaneten. 1229. Opmerkingen van den Heer W. DE SITTER. 1239.

SILIKAATCHEMIE (Studiën op het gebied der) I. Over de verbindingen van lithiumoxyde en kiezelzuur. 900.

SILLEVIS (K. H. A.) en J. BÖESEKEN. Over de stabiliteit van ringvormige koolwaterstoffen in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan. 441.

SIMEK (ANT.) en F. M. JAEGER. Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers. 762.

SITTER (W. DE). Over canonieke elementen. 344.

— Over de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht. 425.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. WOLTJER JR: „Over de hypothese van SEELIGER omtrent de afwijkingen in de beweging van de binnenplaneten". 1229.

— Opmerkingen naar aanleiding van de berekeningen in voorafgaande mededeeling 1239

SMITS (A.). De stelsels fosfor en cyaan. 40.

— De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische evenwichten. 642.

— Antwoord aan den Heer COHEN op zijne opmerkingen in allotropie en electromotorisch evenwicht. 993.

— De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel allotropie. 1138.

— Bericht dat hij zijne benoeming tot lid van het van 't Hoff-fonds aanvaardt. 1223.

SMITS (A.) en A. H. W. ATEN. De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten. II. 1333.

SMITS (A.), S. C. BOKHORST en J. W. TERWEN. Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor. I. 1145.

A. SMITS, A. KETTNER en A. L. W. DE GEE. Over het pyrophorisch verschijnsel bij metalen. 990.

A. SMITS en C. A. LOBRY DE BRUYN: „Het optreden van een bovenkritisch mengpunt bij de koëxistentie van twee mengkristalphasen". 549.

SMITS (A.) en H. VIXSEBOXSE. Over het pseudostelsel Methylrhodanide-Methylmostaardolie. 46.

SNAARGALVANOMETER (Bijdrage tot de kennis van den). 396.

SNELHEID van het licht (Over de onveranderlijkheid van de). 425.

SONINE's uitbreiding (Toepassingen van) van ABEL's integraalvergelijking. 265.

SOORTVORMING (Over het nitraatferment en over physiologische). 1163.

SPIER (Onderzoekingen over de atonische). 300. II. 574.

SPLITSINGSWET van MENDEL (De verklaring eener schijnbare uitzondering op de). 724.

— (De verklaring cener schijnbare uitzondering op de) 846.

SPOELGALVANOMETER (De bouw van een snellen). 206.

STABILITEIT (De) van ringvormige koolwaterstoffen in verband met hunne configuratie. De omzetting van cyclohexeen in benzol en cyclohexaan. 441.

STELSEL fosfor (De dampspanningslijnen van het). I. 1145.

STELSELS (De) fosfor en cyaan. 40.

— (Pseudoternaire) van zuuranhydriden en water. I. Phtaalzuuranhydride. 695.

Sterrenkunde. W. H. JULIUS: „Over de uitlegging van fotosfeer-verschijnselen". 64.

— E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „Over de beteekenis van een door J. E. DE VOS VAN STEENWIJK gevonden term in de maan's rechteklimming". 90.

— J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: „Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich. 2e gedeelte. 95. Naschrift. 988.

— W. DE SITTER: „Over canonieke elementen". 344.

— W. DE SITTER: „Over de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht". 425.

— J. WOLTJER JR.: „Over de hypothese van SEELIGER omtrent de afwijkingen in de beweging van de binnenplaneten". 1229.

— W. DE SITTER: „Opmerkingen naar aanleiding van de berekeningen in de voorafgaande mededeeling." 1239.

STIKSTOF (De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van zuurstof en) en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme. 839. 1012.

STOF (De verdeeling van een kolloidaal opgeloste) over twee vloeistoffen. 280.

STOFFEN (Isothermen van tweeatomige) en hunne binaire mengsels. XIII. Vloeistofdichtheden van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.

— (Isothermen van éénatomige) en hunne binaire mengsels. XV. De dampspanningen van vast en vloeibaar argon van het kritisch punt tot —206° C. 510. XVI. Hernieuwde bepaling van de dampspanningen van vast argon tot —205°. 1212.

— (Dampspanningen van) met lage kritische temperatuur bij lage gereduceerde

temperaturen. I. Dampspanningen van koolzuur in het gebied van ongeveer —160° C. tot —183° C. 226.

STOFFEN (De kritische dichtheid bij associeerende). 1125.

— (Over de wijze waarop de susceptibiliteit van paramagnetische) van de dichtheid afhangt. 1401.

STOK (J. P. VAN DER). Over het verband tusschen bewolking en duur van zonneschijn. 250.

— Verslag over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken om advies over de deelneming van Nederland aan diepzeeonderzoekingen in den Atlantischen Oceaan. 1041.

STRALINGSPYROMETERS (Over temperatuurmeting van anisotrope lichamen met behulp van). 762.

SUSCEPTIBILITEIT (De) van vaste zuurstof in twee verschillende toestanden. 838. 1004.

— (De) van vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme. 839. 1012.

— (Over de wijze waarop de) van paramagnetische stoffen van de dichtheid afhangt. 1401.

SYSTEEM hexaan-water (Over het). 427.

TAMMES (Mej. TINE). De verklaring eener schijnbare uitzondering op de splitsingswet van MENDEL. 724. 846.

TARWEKORRELS (Energieomzettingen tijdens de kieming van). 1358.

TCHERNICHEFF (TH.). Bericht van overlijden. 722.

TEMPERATUREN (Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde). II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van —140° C. tot ongeveer —160° C. 380.

TEMPERATUUR (Magnetische splitsingen). 164.

— (De invloed van) en dwarsmagnetisatie op den gelijkstroomweerstand van gekristalliseerd antimoon. 1110.

TEMPERATUURMETING (Over) van anisotrope lichamen met behulp van stralingspyrometers. 762.

TERNAIRE STELSELS (Evenwichten in). VIII. 8. IX. 463. X. 558. XI. 667. XII. 734. XIII. 926. XIV. 1170. XV. 1271.

TERPENTIJNINJECTIES (Over den invloed van onderhuidsche) op den chemotaxis op ver verwijderde plaatsen. 580.

TERWEN (J. W.), A. SMITS en S. C. BOKHORST. De dampspanningslijnen van het stelsel fosfor. I. 1145.

TETHYS (Wanneer is de Indische Archipel gescheiden van de). 732.

TETRANITROPHENYLMETHYL- en aethylnitramine (Over 2. 3. 4. 6). 293.

THEOREMA van BOLTZMANN (Een mechanisch) en zijne betrekking tot de quantentheorie. 586.

THEORIE der allotropie (De toepassing van de) op de electromotorische evenwichten. 642. II. 1353.

— der quanta (Over de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas volgens de). 98.

— (De chemische constante en de toepassing van de) volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal éénatomig gas. 1215.

THEORIE der vrije electronen (Over de) in metalen. 108.

THEORIE van BRAVAIS (De) (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de correlatie. 1075. 1265.

THERMISCH GEDRAG (Een nieuwe betrekking tusschen kritische grootheden en over de eenheid aller stoffen in hun). 793. Vervolg. 885. 1093. 1303.

THERMOZUIL (Een snelle). 614.

THEUNISSEN (F.). Over de rangschikking der motorische cellen in de hersenen van Acipenser ruthenus en Lepidosteus ossens. 963.

THONUS (J. C.). Over verbindingen van aniline met zoutzuur. 570.

TOESTANDSVERGELIJKING (Over de) van een ideaal éénatomig gas volgens de theorie der quanta. 98.

TOESTANDSVERANDERINGEN in gelatineoplossingen. 450.

TOESTANDSVERGELIJKING (De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de) van een ideaal éénatomig gas. 1215.

TOESTEL voor het algemeen cryomagnetisch onderzoek van stoffen met kleine susceptibiliteit. 499. Vervolg. 835.

— (Wijziging van het cryomagnetisch) van KAMERLINGH ONNES en PERRIER. 838. 1002.

TOIT (D. F. DU). Over verbindingen van ureum met zuren. 573.

TOLUOL (De nitratie van) en zijne in de zijketens gechloreerde derivaten. 22. 183.

TIJDSIGNALEN (Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken over de oprichting van eene commissie voor radiotelegrafische). 156.

— Verzoek om advies van den Minister van Binnenl. Zaken omtrent de conventie en het reglement van de 2de internationale conferentie voor radiotelegrafische). 248. Verslag omtrent het behandelde. 522.

TYNDALL-verschijnsel (Over het) in gelatine-oplossingen. 240.

UITLOOGING (Economische). 192.

UREUM (Over verbindingen van) met zuren. 573.

UVEN (M. J. VAN). De theorie van Bravais (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de correlatie. 1075. 1265.

VAGUSKERN (De dorsale motorische) bij sommige huisdieren en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur. 308.

VALKENBURG (C. T. VAN) en L. H. J. MESTROM: De optische centra van een anophthalmos. 35.

VERBINDINGEN (Over) van aniline met zoutzuur. 570.

— (Over) van ureum met zuren. 573.

VERBINDUNGEN (Der magneto-optische KERR-Effekt bei ferro-magnetischen.) IV. 367.

VERDAMPING (De reguleering van de) bij Viscum album en Rhipsalis Cassytha. 821.

VERDEELINGSWET (Over de) der energie. III. 84. IV. 473. V. 1131.

VERGADERING (Vaststelling der April-) op Vrijdag 24 April 1914. 1040.

VERKADE (P. E.) en J. BÖESEKEN. Het mechanisme der zuurvorming van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water. 634.

VERMEULEN (H. A.). De dorsale motorische vaguskern bij sommige huisdieren en hare verhouding tot de ontwikkeling der maagmusculatuur 308.

VIRIAALCOËFFICIENT B. (De) voor normaal butaan. 330.

VISCOSIMETER (Een) voor vluchtige vloeistoffen. 22.

VISCOSITEIT (De) van den damp van normaal butaan. 336.

VISCUM ALBUM (De reguleering van de verdamping bij) en bij Rhipsalis Cassytha. 821.

VISSER (S. W.) en J. P. KUENEN. Een viscosimeter voor vluchtige vloeistoffen. 22.

— De viriaalcoefficient B voor normaal butaan. 330.

— De viscositeit van den damp van normaal butaan 336.

VIXSEBOXSE (H.) en A. SMITS. Het pseudostelsel Methylrhodanide-Methylmostaardolie. 46.

VLAK (Kubische involuties in het). 872.

VLOEISTOFFEN (De verdeeling van een kolloidaal opgeloste stof over twee). 280.

— (Over het gedrag van geleien tegenover) en harc dampen. II. 1323.

VLOEISTOFDICHTHEDEN van waterstof tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.

VOLUME (Het) der molekulen en het volume der samenstellende atomen. 782.

VOS VAN STEENWIJK (J. E. DE). (Over de beteekenis van een door) gevonden term in de maan's rechteklimming. 90.

— Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich. 2de gedeelte. 95. Naschrift. 988.

VRIES (H K. DE). Verslag over eene verhandeling van den Heer S. L. VAN OSS. 522.

— en G. SCHAAKE. Over de singuliere oplossingen van gewone en partieele differentiaalvergelijkingen van de eerste orde. 1047.

VRIES (JAN DE). Bilineaire congruenties en complexen van vlakke algebraische krommen. 748.

— Een bilineaire congruentie van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort. 756.

— Kubische involuties in het vlak. 872.

— Een bilineaire congruentie van rationale biquadratische ruimtekrommen. 1069.

— Een kubische involutie van de tweede klasse. 1379.

— De quadrupelinvolutie der cotangentiale punten van een kubischen bundel. 1385.

WAALS (J. D. VAN DER). Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „De stelsels fosfor en cyaan". 40.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over de verdeelingswet der energie". III. 84. IV. 473. V. 1131.

— Neemt ontslag als lid van de Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek. 249.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „Over het systeem hexaan-water". 427.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „De toepassing van de theorie der allotropie op electromotorische evenwichten". 642.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA: „Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm." 679. Vervolg. 808.

WAALS (J. D. VAN DER). Het volume der molekulen en het volume der samenstellende atomen. 782.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS, A. KETTNER en A. L. W. DE GEE: „Over het pyrophorisch verschijnsel bij metalen". 990.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „Antwoord aan den Heer COHEN op zijne opmerkingen in allotropie en electromotorisch evenwicht". 993.

— „Over de kritische dichtheid bij associeerende stoffen". 1125.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel allotropie". 1138.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS, S. C. BOKHORST en J. W. TERWEN: „Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor". I. 1145.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en A. H. W. ATEN: „De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten". II. 1333.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. HULSHOF: „Over den thermodynamischen potentiaal als kritische grootheid". 1ste gedeelte. 1351.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren PH. KOHNSTAMM en K. W. WALSTRA: „Isothermmetingen van waterstof bij 20° C. en bij 15°,5 C." 1366.

WAALS JR. (J. D. VAN DER). Over de verdeelingswet der energie. III. 84. IV. 473. V. 1131.

WALSTRA (K. W.) en PH. KOHNSTAMM. Instrumentarium ter bepaling van gasisothermen tot omstreeks 3000 atm. 679. Vervolg. 808.

— Isothermmetingen van waterstof bij 20° C. en bij 15°,5 C. 1366.

WATER (Over het systeem hexaan-). 427.

— (Pseudoternaire stelsels van zuuranhydriden en). I. Phtaalzuuranhydride. 695.

WATERMAN (N.). Verdere onderzoekingen omtrent de inwendige secretie van het pankreas. 153. 166.

WATERSTOF (Vloeistofdichtheden van) tusschen het kookpunt en het tripelpunt benevens de inkrimping van waterstof bij het bevriezen. 214.

— (De dampspanning van) van het kookpunt af tot bij het tripelpunt. 240. 389.

— (Isothermmetingen van) bij 20° C. en 15°.5 C. 1366.

WEBER (MAX). Jaarverslag van het Zoölogisch Insulinde fonds. 844.

— Verslag over een verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken over de deelneming van Nederland aan diepzee-onderzoekingen in den Atlantischen Oceaan bij de opening van het Panamakanaal. 1041.

— Verslag over de verhandeling van den Heer S. A. ARENDSEN HEIN. 1043.

WEBER (s.). Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen. II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van —140° C. tot ongeveer 160° C. 239.

— Dampspanningen bij zeer lage gereduceerde temperaturen. II. De dampdruk van koolzuur in het temperatuurgebied van —140° C. tot ongeveer —160° C. 380.

— en H. KAMERLINGH ONNES. Dampspanningen van stoffen met lage kritische

temperatuur bij lage gereduceerde temperaturen. I. Dampspanning van koolzuur in het gebied van ongeveer —160° C. tot —183° C. 226.

WENSINK (Mej. D. C.) en P. VAN ROMBURGH. Over een nieuwe koolwaterstof uit het pinakon van methylaethylketon. 1198.

WENT (F. A. F. C.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. ARISZ: „Positieve en negatieve phototropie van top en basis bij kiemplantjes van de haver (Avena sativa)". 361.

— Verslag over eene verhandeling van den Heer H. H. JANSSONIUS. 524.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. ARISZ: „Lichtstemming bij de haver". 536.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. H. BLAAUW: „De primaire photogroeireactie en de oorzaak der positieve krommingen van Phycomyces nitens". 706.

— Aanbieding van eene mededeeling van den Heer J. A. HONING: „Kruisingsproeven met Canna indica". 773.

— Aanbieding eener mededeeling van Mej. L. C. DOYER: „Energie-omzettingen tijdens de kieming van tarwekorrels". 1358.

WERELDKAART (Verzoek om advies of er Nederlandsche geleerden zijn, bereid de Regeering te vertegenwoordigen op de te Parijs te houden Internationale conferentie voor het samenstellen van een). 522.

WERTHEIM SALOMONSON (I. K. A.). Zie SALOMONSON (I. K. A. WERTHEIM).

WET van CURIE (De afwijkingen in de) in verband met de nulpuntsenergie. 217.

WETTEN van PROUST en HENRY (Verband tusschen de adsorptie-isotherm en de). 941.

WICHMANN (A.). Over den pseudometeoriet van Igast in Lijfland. 356.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. RUTTEN: „Elephas antiquus Falc. uit de Waal bij Nijmegen". 781.

Wiskunde. P. H. SCHOUTE: „Over pseudo-conchoïden". 249.

— J. G. RUTGERS: „Toepassingen van SONINE's uitbreiding van ABEL's integraalvergelijking". 265.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer S. L. VAN OSS: „Stervormige regelmatige polytopen R_4". 396. Verslag hierover. 522.

— JAN DE VRIES: „Bilineaire congruenties en complexen van vlakke algebraische krommen". 748.

— JAN DE VRIES: „Een bilineaire congruentie van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort". 756.

— H. J. E. BETH: „De omhullende der osculeerende ellipsen beschreven door het beeldpunt van een mechanisme met twee vrijheidsgraden, welks principale trillingsgetallen nagenoeg gelijk zijn". 838. 857.

— JAN DE VRIES: „Kubische involuties in het vlak". 872.

— HK DE VRIES en G. SCHAAKE: „Over de singuliere oplossingen van gewone en partieele differentiaalvergelijkingen van de eerste orde". 1047.

— W. KAPTEYN: „Over de functies van HERMITE". 1ste gedeelte. 1057. 2de ged. 1285.

— JAN DE VRIES: „Een bilineaire congruentie van rationale biquadratische ruimtekrommen" 1069.

Wiskunde. M. J. VAN UVEN: „De theorie van BRAVAIS (over de fouten in de ruimte) voor de meerdimensionale ruimte met toepassingen op de correlatie". 1075. 1265.

— JAN DE VRIES: „Een kubische involutie van de tweede klasse". 1379.

— JAN DE VRIES: „De quadrupelinvolutie der cotangentiale punten van een kubischen bundel". 1385.

WOLFF (L. K.). Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen, 1ste mededeeling. 654.

— en E. H. BÜCHNER. Over het gedrag van geleien tegenover vloeistoffen en hare dampen. II. 1323.

WOLTJER JR. (J.). Over de hypothese van SEELIGER omtrent de afwijkingen in de beweging van de binnenplaneten. 1229. Opmerkingen van den Heer W. DE SITTER. 1239.

WOLTJER (H. R.) en P. ZEEMAN. Magnetische splitsing en temperatuur. 164.

WRIJVINGSCOËFFICIENT (De diffusiecoëfficient van gassen en de) van gasmengsels. 1158.

ZEEMAN (P.). De roode lithiumlijn en de spektroskopische bepaling van atoomgewichten. 162.

— Mededeeling van zijne benoeming tot Voorzitter der Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek. 522.

— Verslag over een verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende een schrijven van de Allgemeine Radium-Aktien Gesellschaft. 722.

— en H. R. WOLTJER. Magnetische splitsing en temperatuur. 164.

ZENUWSTELSEL (Over de verhouding tusschen witte en grijze stof in het centrale). 324.

— (Over den reflectorischen invloed van het thorakale autonome) op de lijkverstijving bij koudbloedige dieren. 971.

ZINK (De allotropie van). I. 532. II. 1301.

ZONNESCHIJN (Over het verband tusschen bewolking en duur van). 250.

ZONNEVERSCHIJNSELEN (Toetsing van de dispersie-theorie der) aan de metingen van ADAMS en ST. JOHN betreffende verplaatsingen van de FRAUNHOFERsche lijnen in het spectrum van den zonnerand en dat van zonnevlekken. 1037. 1243.

ZOOGDIEREN (Snelheid der darmbewegingen bij verschillende). 32.

ZOOGDIER-ORGANEN (Over den levensduur van geïsoleerde) met automatische funktie. 1318.

ZOOLOGISCH-INSULINDE FONDS. Besluit om *f* 350.— uit te keeren aan de Nederl. Entomologische Vereeniging. 156.

— Dankzegging van de Ned. Entomol. Vereeniging. 248.

— Jaarverslag over het jaar 1913. 844.

ZOUTPAREN (De reciproke) $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3$ en de bereiding van conversiesalpeter. 945.

ZOUTZUUR (Over verbindingen van aniline met). 570.

ZUREN (Over verbindingen van ureum met). 573.

ZUURANHYDRIDEN en water (Pseudoternaire stelsels van). I. Phtaalzuuranhydride. 695.

ZUURSTOF (De susceptibiliteit van vaste) in twee verschillende toestanden 838. 1004.

— (De susceptibiliteit van vloeibare mengsels van) en stikstof en de invloed van den onderlingen afstand der moleculen op het paramagnetisme. 839. 1012.

ZUURVORMING (Het mechanisme der) van aliphatische zuuranhydriden in een overmaat van water. 634.

ZWAARDEMAKER (H.). Geluidsversterking en geluidselectie door micro-telefoontoestellen. 3.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. ARISZ: „Over het TYNDALLverschijnsel in gelatine-oplossingen". 240.

— Over de beoordeeling van hoortoestellen met behulp van de instelmethode. 273.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. W. LANGELAAN: „Onderzoekingen over de atonische spier". 300. Il. 574.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. ARISZ: „Toestandsveranderingen in gelatineoplossingen". 450.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer EUG. DUBOIS: „De betrekking tusschen hersenmassa en lichaamsgrootte bij de gewervelde dieren". 593.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. E. BENJAMINS: „De oesophageale auscultatie en de registratie der oesophageale harttonen". 956.